



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

SAMI VESAMÄKI

PINTAKEMIAN LABORATORIOTYÖN KEHITTÄMINEN

Kandidaatintyö

Kemian ja biotekniikan laboratorio

Tarkastaja: Yliopistonlehtori Elina
Vuorimaa-Laukkanen

30.04.2018

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma

VESAMÄKI, SAMI: Pintakemian laboratoriotyön kehittäminen

(Improving the student laboratory work on surface tension)

Kandidaatintyö, 37 sivua, 12 liitesivua

huhtikuu, 2018

Pääaine: Kemia

Tarkastaja: Yliopistonlehtori Elina Vuorimaa-Laukkanen

Avainsanat: pintajännitys, pinta-aktiivinen aine, miselli, kriittinen misellikonsentraatio, pintajännityskonsentraatio, Gibbsin adsorptioisotermi

Tampereen teknillisen yliopiston opintojaksolla ”Fysikaalisen kemian työt” opiskelijat tutustuvat moniin kemian tutkimusmenetelmiin ja ilmiöihin. Eräs työ keskittyy nesteiden pintajännityksen mittaamiseen ja eri suureiden laskemiseen mittaustuloksista. Työ ei kuitenkaan ole ollut paras mahdollinen osaamistavoitteiden kannalta. Työssä on tutkittu kahden eri aineen vaikutusta veden pintajännitykseen eri konsentraatiolla. Koska tutkittavia aineita on kaksi, syntyy mittauksiin turhaa toistoa. Lisäksi tulosten raportointi on hieman hajanaista, sillä molemmilla aineilla ei saada laskettua samoja suureita. Tällöin on mahdollista, että opiskelijalta jää huomaamatta eri suureiden välinen yhteys. Tämän kandidaatin työn tavoitteena on tutkia, löytyykö sellaista ainetta, jolla voitaisiin korvata nykyisessä opiskelijatyössä käytetyt aineet.

Tämä työ koostuu teoriaosasta, nykyisen opiskelijatyön puutteiden pohtimisesta, kehitysideoista, sekä kokeellisesta osasta. Teoriaosassa perehdytään pintakemian teoriaan hieman syvemmin, kuin mitä opiskelijoiden odotetaan perehtyvän oman työnsä kohdalla. Opiskelijatyössä tutkittavia asioita on kuitenkin niin paljon, että teoria on pidetty suhteellisen suppeana jokaisen erillisen aiheen kohdalla. Kokeellisessa osassa tutkittiin mahdollisia aineita, joilla nykyiset tutkittavat aineet voisi korvata. Mittaukset suoritettiin samalla laitteistolla ja samantyyllisesti kuin opiskelijatyössä ja mittaustuloksista laskettiin samat suuret, jotka opiskelijoiden on tarkoitus laskea omissa raporteissaan. Tulosten perusteella opiskelija työtä muutetaan siten, että tutkittaviksi aineiksi vaihdetaan heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidi (CTAB) ja dodekyylinatriumsulfaatti (SDS). Jokainen opiskelija tutkii kuitenkin vain toista näistä aineista omassa työssään ja tutkittava aine vaihtelee opiskelijoiden välillä.

ALKUSANAT

Kandidaatin kokeellinen osuus suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston laboratoriossa. Mittauksiin kului yhteensä noin 20 tuntia. Suuri kiitos Anne Tikkaselle, joka järjesti mittauslaitteiston käyttövalmiiksi ja laiterikon sattuessa piti huolen, että mittauslaite saatiin nopeasti käyttökuntoon. Kiitos myös ohjaajalleni Elina Vuorimaa-Laukkaselle, jonka ohjeistuksella työ tehtiin, joka hankki tutkitut aineet ja jonka kanssa muutokset opiskelijatyöhön päätettiin.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto	1
2.	Teoria työn taustalla	2
2.1.	Pintajännitys ja sen mittaaminen	2
2.2.	Pinta-aktiiviset aineet	5
2.3.	Adsorptio ilma-neste -rajapinnassa	6
2.3.1.	Gibbsin adsorptioisotermi	6
2.3.2.	Pintaylimääräkonsentraatio ja pinnan peittoaste	8
2.4.	Misellit	10
3.	Kehitystavoite ja kehitysideoita	13
4.	Laboratoriotyön suoritus	15
5.	Tulokset	17
5.1.	Heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidi liuokset	17
5.2.	Dodekyylitrimetyyliammoniumbromidi liuokset	25
5.3.	Dodekyylinatriumsulfaatti liuokset	29
5.4.	Virhelähteitä	34
6.	Yhteenveto ja johtopäätökset	35
	Lähteet	36

Liite A: mittauspöytäkirja, CTAB 1. mittaus

Liite B: mittauspöytäkirja, CTAB 2. mittaus

Liite C: mittauspöytäkirja, DTAB

Liite D: mittauspöytäkirja, SDS

Liite E: uusi työohje

MERKINNÄT JA LYHENTEET

A	pinta-ala
A_m	molekyylin viemä pinta-ala pinnalla
a_i	aktiivisuus
c_i	konsentraatio
F	voima
f_i	aktiivisuuskertoain
N_A	Avogadron luku
R	kaasuvakio
T	lämpötila
w	työ
x_i	mooliosuus
Γ_i	pintaylimääräkonsentraatio
Γ_i^{sat}	pintaylimääräkonsentraation raja-arvo
γ	pintajännitys
$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}$	adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos
θ	pinnan peittoaste
μ_i	kemiallinen potentiaali
π	pintapaine
CMC	kriittinen misellikonsentraatio
CTAB	heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidi
DTAB	dodekyylitrimetyyliammoniumbromidi
SDS	dodekyylinatriumsulfaatti

1. JOHDANTO

Fysikaalisen kemian työt on laaja kemian pää- ja sivuaineopiskelijoille suunnattu opintojakso. Siihen kuuluu 12 laboratoriotyötä ja niistä laadittavat työselostukset, joiden tarkoituksena on tutustuttaa opiskelijat moniin erilaisiin kemian tutkimusmenetelmiin ja tieteelliseen tulosten raportointiin. Opintojakson pääpaino on tulosten kunnollisella raportoinnilla, mutta tehokas ja turvallinen työskentely laboratoriossa on myös osa opintojakson osaamistavoitteita.

Tässä työssä perehdytään opintojakson pintakemiaan liittyvään työhön ja tutkitaan, voiko sitä kehittää siten, että osaamistavoitteet täyttyisivät paremmin. Tällä hetkellä kyseisessä pintakemian työssä opiskelijat joutuvat suorittamaan yksikertaisia mitauksia useaan kertaan ja raportoinnissa käsittelemään kahden eri aineen samoista mitauksista saatuja tuloksia eri suureiden laskemiseksi. Tämän takia opiskelijoilla kuluu turhaa aikaa laboratoriossa ja tulosten käsittely ei pysy täysin yhtenäisenä raportoinnissa. Tällöin on vaarana, että tutkittavien ilmiöiden ja niistä laskettavien suureiden yhteys jää epäselväksi opiskelijoille. Myös tulosten tarkkuutta on vaikea arvioida, sillä mitattavia liuoksia ei voida aikarajoitteen takia valmistaa kovin montaa.

Kehitystyö aloitetaan perehtymällä laboratoriotyön taustalla olevaan teoriaan. Tämän jälkeen tarkastellaan tämänhetkistä laboratoriotyötä ja esitellään kehitystavoite ja kehitysideoita. Kehitysideoiden pohjalta suunnitellaan laboratoriotyö, joka suoritetaan valituilla aineilla ja jonka tulokset käsitellään samaan tapaan kuin opiskelijoiden suorittamassa laboratoriotyössä. Tulosten perusteella tehdään lopuksi johtopäätös siitä, muutetaanko tämänhetkistä laboratoriotyötä kehitysideoiden mukaisesti. Tämä kandidaattintyö etenee kehitystyön kanssa samalla tavalla teoriasta nykyisen työn tarkasteluun, kehitysideoihin, laboratoriotyön kuvaukseen, tulosten käsittelyyn ja johtopäätöksiin. Tulosten pohjalta ehdotetaan laboratoriutyöhön käytettäväksi kahta ainetta, joista jokainen opiskelija tutkii kuitenkin vain toista omassa työssään.

2. TEORIA TYÖN TAUSTALLA

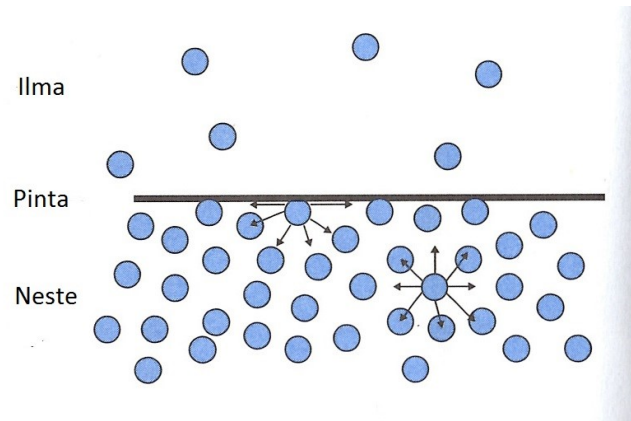
Aluetta, jossa kaksi eri faasia kohtaavat, kutsutaan rajapinnaksi (interface). Pintakemia on laaja tieteenala, jossa tutkitaan rajapinnoissa tapahtuvia ilmiöitä ja reaktioita. Rajapinnat voidaan jakaa viiteen eri tyyppiin sen mukaan, minkälaiset faasit niissä kohtaavat. Nämä tyypit ovat kiinteä-kiinteä, neste-kiinteä, kaasu-kiinteä, neste-neste ja kaasu-neste. Termiä pinta (surface) käytetään puhuttaessa rajapinnoista, joissa toinen faasi on kaasu [1, s. 1]. Tässä tutkimuksessa keskitytään kaasu-neste -rajapintaan, tarkemmin ilma-vesiliuos -rajapintaan.

Pintakemiaa opetetaan laajasti yliopistoissa. Pinta-aktiivisten aineiden tutkimiseen keskittyviä laboratoriotöitä on monia erilaisia, ja niissä käytetään monia erilaisia mittaustekniikoita ja määritettävät suureet vaihtelevat töiden välillä. [2, 3] Myös pintajännitysmittauksilla suoritettu kriittisen misellikonsentraation määrittäminen on tyypillinen laboratoriotyö. [4]. Tässä työssä ei kuitenkaan muuteta määritettäviä suureita ja tutkittavia ilmiöitä nykyisestä laboratoriotyöstä. Seuraavissa alaluvuissa käydään läpi teoria näiden ilmiöiden taustalla ja esitetään yhtälöt ja metodit määritettävien suureiden laskemiseen.

2.1. Pintajännitys ja sen mittaaminen

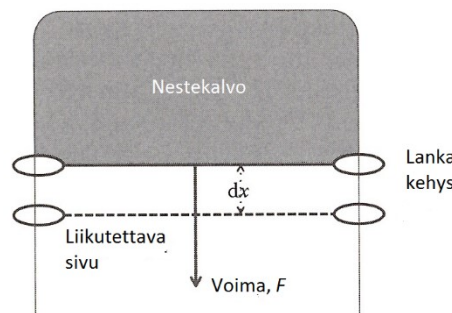
Pintajännitys on ilmiö, joka näkyy erittäin hyvin ilma-vesi -rajapinnassa. Kun faasista siirrytään toiseen, vaikuttaisi niiden välillä olevan kalvo, jonka läpäiseminen vaatii enemmän työtä kuin kummassakaan faasissa erikseen liikkuminen. Pintajännitys on syy esimerkiksi sille, että vesimittarit eivät uppoa vaan pysyvät veden pinnalla.

Pintajännitys ilmiönä syntyy siitä, että nesteessä kokonaan olevan molekyylin ympärillä on joka puolella samanlaisia molekyyliä, jolloin molekyyliin vaikuttava nettovoima on lähes aina nolla. Pinnalla olevalla molekyylillä tilanne on kuitenkin toinen, sillä se on vuorovaikutuksessa myös ilman molekyylien kanssa. Koska ilma on harvempaa kuin neste, pinnalla olevien molekyylien välille ei pääse muodostumaan yhtä paljon vuorovaikutuksia kuin kokonaan nesteessä olevien välille. Tämän takia pinnalla oleva molekyyli kokee nesteeseen kohdistuvan nettovoiman. [5, s. 10] Tämä on esitetty kuvassa 2.1.



Kuva 2.1 Voimien jakaantumien nesteessä ja ilma-neste -rajapinnassa, muokattu lähteestä [5, s. 10].

Koska pinnalla oleviin molekyyleihin vaikuttava voima on suurempi kuin kokonaan nesteessä oleviin molekyyleihin vaikuttava voima, vaatii molekyylin pinnalle siirtäminen työtä. Tästä seuraa, että pinnan pinta-alan kasvattaminen vaatii työtä. Tämä voidaan havainnollistaa kuvittelemalla ohut kalvo lankakehykseen, jossa yhtä sivua voidaan liikuttaa, kuten kuvassa 2.2.



Kuva 2.2 Nestekalvo lankakehyksessä, muokattu lähteestä [6, s. 28].

Koska kalvo pyrkii mahdollisimman vähäenergiseseen tilaan, liikkuvaan sivuun kohdistuu voima, joka estää kalvoa muuttamasta muotoaan. Tähän tarvittava voima on

$$F = \gamma \cdot 2l, \quad (2.1)$$

missä γ on pintajännitys ja l on liikkuvan sivun pituus [6, s. 28]. Kerroin 2 tulee siitä, että kalvossa on kaksi puolta, jotka molemmat ovat kontaktissa kehyksen kanssa. Tästä saadaan pintajännitykselle yhtälö

$$\gamma = \frac{F}{2l}, \quad (2.2)$$

joten pintajännitystä voidaan mitata voimana pituusyksikköä kohti. Jos kalvon pintaa halutaan kasvattaa liikuttamalla kehyksen sivua etäisyys dx , joudutaan tekemään työtä, jonka suuruus on

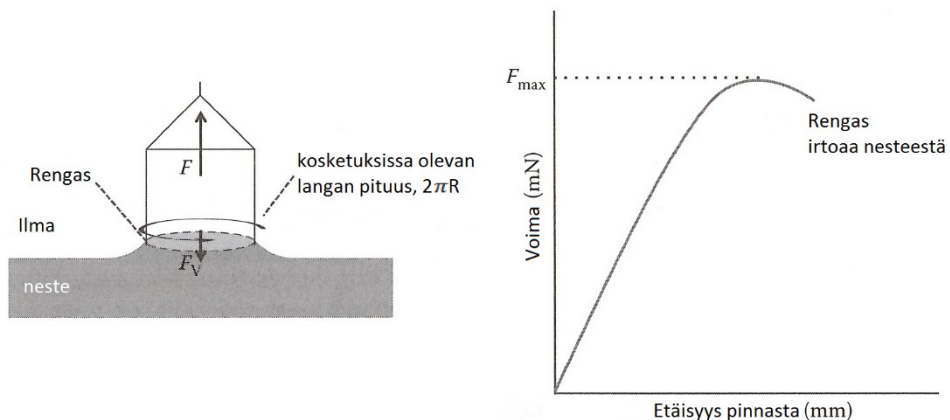
$$w = F dx , \quad (2.3)$$

ja sijoittamalla yhtälö (2.1) edelliseen saadaan

$$w = \gamma \cdot 2l dx = \gamma dA , \quad (2.4)$$

missä dA on kalvon pinta-alan muutos. Näin pintajännitystä voidaan mitata myös energiana per pinta-alayksikkö.

Pintajännityksen mittaamiseen on monia tekniikoita, jotka perustuvat muun muassa nestepisaroiden muodon tutkimiseen, painemittauksiin, kapillaari-ilmiöön tai voimamittauksiin [6, s. 29–40]. Eräs paljon käytetty mittaustekniikka on du Noüy'n rengasmenetelmä. Siinä langasta tehty rengas, joka on ripustettu mikrovaakaan, upotetaan nesteeseen ja nostetaan hitaasti pois, kunnes nestekalvo irtaantuu renkaasta. Laite mittaa maksimivoiman, jolla neste vastustaa renkaan irtaamista pinnasta. Kuvassa 2.3 on esitetty nestepinnan tarttuminen renkaaseen ja voiman muutos rengasta nostettaessa.



Kuva 2.3 Du Noüy'n rengas ja rengasta nesteestä nostettaessa mitattu voima, muokattu lähteestä [6, s. 37].

Rengasmenetelmä on helppokäyttöinen ja tehokas tapa mitata pintajännitystä, mutta sen käytössä on muutamia haasteita. Yhtälöä 2.1 soveltaen saataisiin pinnan muutosta vastustavaksi voimaksi

$$F = \gamma \cdot 4\pi R , \quad (2.5)$$

missä R on renkaan säde. Tämä ei kuitenkaan pidä paikkaansa, sillä esimerkiksi renkaan mukana nousevan nestepatsaan paino vaikuttaa mitattavaan maksimivoimaan. Harkins ja Jordan ovat tutkineet laajasti menetelmän eri virhelähteitä ja ovat määrittäneet korjaustermejä, joiden avulla menetelmää voidaan käyttää luotettavasti [7]. Heidän tuloksistaan saadaan pintajännityksen yhtälöksi rengasmenetelmää käytettäessä

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R} \cdot h , \quad (2.6)$$

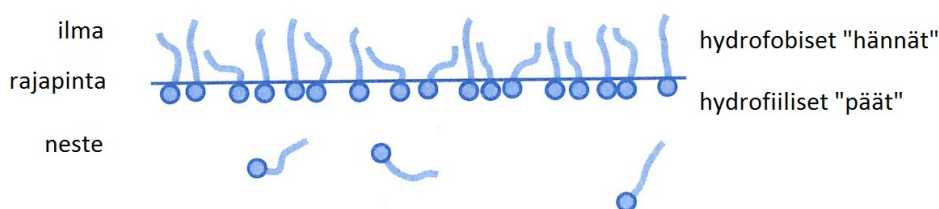
missä h on korjausfunktio, joka riippuu muun muassa renkaan säteestä, langan paksuudesta ja nousevan nesteen tilavuudesta. Lisäksi rengasmenetelmän korjaustermeille on olemassa perusteltu teoreettinen tausta, joka on yhtäpitävä kokeellisesti saatujen tulosten kanssa [8].

Kuten aiemmin todettiin, pintajännitys syntyy molekyylien välisten voimien epätasaisesta jakautumisesta rajapinnassa. Tämän takia pintajännitys kasvaa molekyylien välisten voimien kasvaessa. Esimerkiksi veden pintajännitys on korkea verrattuna suurimpaan osaan yhtä pienimolekyyllisiä nesteitä [9]. Tämä johtuu vesimolekyylien välisistä vetysidoksista [5, s. 28].

Puhtaan nesteen pintajännitys riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Kokeellisesti on osoitettu, että pintajännitys laskee lähes lineaarisesti lämpötilan kasvaessa [5, s. 27]. Tämä on seurausta siitä, että kuumassa nesteessä molekyyille on enemmän energiaa siirtyä rajapintaan, jolloin pinnan pinta-alan muuttamiseen tarvitaan vähemmän ulkopuolista työtä [10, s. 6].

2.2. Pinta-aktiiviset aineet

Pinta-aktiivinen aine (surface-active agent) on molekyyli, joka ollessaan systeemissä pienillä konsentraatioilla kykenee adsorboitumaan rajapintaan. Pinta-aktiivisilla aineilla on niille ominainen molekyylirakenne, jossa molekyylin yksi osa kokee heikkoa vuorovaikutusta ja toinen osa kokee voimakasta vuorovaikutusta liuottimen kanssa. Tällaista rakennetta kutsutaan amfipaattiseksi [1, s. 1–2]. Kun liuottimena on vesi, heikkoa vuorovaikutusta kokevaa molekyylin osaa kutsutaan hydrofobiseksi ja voimakasta vuorovaikutusta kokevaa osaa hydrofiiliseksi. Kuvassa 2.4 on esitetty pinta-aktiivisen aineen yleisrakenne ja käyttäytyminen rajapinnassa.



Kuva 2.4 Pinta-aktiivisen aineen yleinen rakenne ja käyttäytyminen rajapinnassa, muokattu lähteestä [5, s. 56].

Pinta-aktiiviset aineet alentavat liuoksen pintajännitystä, sillä ne alentava pinnan vapaan energian määrää. Pintajännityksen pieneneminen on riippuvainen pinta-aktiivisen aineen konsentraatiosta, mutta kun saavutetaan tarpeeksi korkea konsentraatio, ei pintajännitys enää pienene [5, s. 57]. Tämä johtuu siitä, että pintaan ei enää mahdu adsorboitumaan enempää pinta-aktiivista ainetta, ja adsorptionopeus on tasapainossa desorptionopeuden kanssa.

Vesiliuoksissa pinta-aktiivisina aineina toimivat esimerkiksi orgaaniset aineet, joissa on hydrofobinen pitkä hiiliketju ja hydrofiilinen pää. Pinta-aktiiviset aineet voidaan jakaa hydrofiilisen pään mukaan neljään ryhmään. Anionisissa aineissa hydrofiilisellä päällä on negatiivinen varaus, kationisissa positiivinen varaus, kahtaisionisissa aineissa on sekä positiivinen, että negatiivinen varaus ja ionittomissa aineissa ei ole kokonaisvarauksia. [1, s. 3–4].

Pinta-aktiiviset aineet ovat vesiliuoksissa kiinnostavia juuri pintajännitystä alentavan ominaisuutensa vuoksi. Esimerkiksi useat pesuaineet ovat pinta-aktiivisiä aineita, jotka alentaessaan veden pintajännitystä parantavat veden kastelukykä. Pesuaineiden toiminta perustuu myös miselleihin, joita pinta-aktiiviset aineet muodostavat. Miselleistä kerrotaan enemmän luvussa 2.4

2.3. Adsorptio ilma-neste -rajapinnassa

Kuten aiemmin todettiin, pinta-aktiiviset aineet adsorboituvat pinnalle pienillä konsentraatioilla ja alentavat pinnan vapaan energian määrää. Tämä johtaa pintajännityksen alenemiseen, sillä pintajännitys voidaan määrittellä vakio lämpötilassa ja paineessa seuraavasti

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P}, \quad (2.7)$$

missä dG on Gibbsin vapaan energian muutos ja dA on pinta-alan muutos [6, s. 29]. Pinta-aktiivinen aine kasvattaa systeemin vapaan energian määrää ollessaan kokonaan nesteessä. Systeemi pyrkii tilaan, jossa vapaan energian määrä on pienimmillään, joka saavutetaan, kun aine adsorboituu pintaan. [1, s. 3].

Adsorboituneen aineen määrää pinnalla on usein hankala määrittää suoraan, mutta se voidaan tehdä epäsuorasti pintajännityksen mittausten avulla [1, s. 66–67]. Määrittämällä pintaan adsorboituneen aineen määrä per pinta-alayksikkö, eli pintaylimääräkonsentraatio, liuenneen aineen eri konsentraatioilla, voidaan laskea maksimi- eli saturatiopintaylimääräkonsentraatio, yhden molekyylin pinnalta viemä pinta-ala ja pinnan Gibbsin vapaan energian muutos äärettömässä laimennoksessa, eli yhden molekyylin adsorboituessa pintaan.

2.3.1. Gibbsin adsorptioisotermi

Adsorptio ilma-neste -rajapinnassa aiheuttaa muutoksen nesteen pintajännitykseen. Tätä muutosta kuvaa Gibbsin adsorptioisotermi, joka on yleisimmässä muodossaan

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.8)$$

missä $d\gamma$ on pintajännityksen muutos, Γ_i on komponentin i pintaylimääräkonsentraatio ja $d\mu_i$ on komponentin i kemiallisen potentiaalin muutos. Tasapainossa komponentin i kemiallinen potentiaali on

$$d\mu_i = RT d\ln a_i , \quad (2.9)$$

missä R on kaasuvakio, T on absoluuttinen lämpötila ja $d\ln a_i$ on komponentin i aktiivisuus liuoksessa. [1, s. 67] Aineen aktiivisuus on määritelmän mukaan sen mooliosuus kerrottuna aktiivisuuskertoimella, jolloin Gibbsin adsorptioisotermiksi saadaan

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d\ln x_i f_i , \quad (2.10)$$

missä x_i on mooliosuus ja f_i on aktiivisuuskertoimen. Jos liuoksessa on vain kaksi komponenttia, liuotin ja liennut aine, tulee edellinen yhtälö muotoon

$$d\gamma = -RT(\Gamma_1 d\ln x_1 f_1 + \Gamma_2 d\ln x_2 f_2) , \quad (2.11)$$

missä alaindeksi 1 viittaa liuottimeen ja alaindeksi 2 liunneeseen aineeseen. Laimeissa liuksissa voidaan liuottimen aktiivisuuden ja liunnen aineen aktiivisuuskertoimen olettaa olevan vakioita ja liunneen aineen mooliosuus voidaan korvata sen konsentraatiolla c_2 [1, s. 67]. Tällöin saadaan Gibbsin adsorptioisotermi muotoon

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d\ln c_2 . \quad (2.12)$$

Tämä pätee ionittomille pinta-aktiivisille aineille.

Ionisille aineille Gibbsin adsorptioisotermi on muotoa

$$d\gamma = -nRT\Gamma_2 d\ln c_2 , \quad (2.13)$$

missä n on aineen dissosioituessa syntyvien hiukkasten määrä, joiden pintaylimääräkonsentraatio muuttuu c_2 :n muuttuessa [1, s. 68]. Jos aine dissosioituu ioneiksi A^+ ja B^- , saadaan yhtälöistä (2.8) ja (2.9)

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{A^+} d\ln a_{A^+} + \Gamma_{B^-} d\ln a_{B^-}) . \quad (2.14)$$

Neutraalin varauksen säilyttämiseksi $\Gamma_{A^+} = \Gamma_{B^-} = \Gamma_2$ ja lisäksi $a_{A^+} = a_{B^-} = c_2 \cdot f_{\pm}$ ilman merkittävää virhettä [1, s. 68]. Nyt saadaan

$$d\gamma = -2RT\Gamma_2 d(\ln c_2 + \ln f_{\pm}) , \quad (2.15)$$

missä f_{\pm} on pinta-aktiivisen aineen keskiaktiivisuuskertoimen. Laimeilla liuksilla f_{\pm} voidaan katsoa olevan vakio, joten edellisestä yhtälöstä saadaan

$$d\gamma = -2RT\Gamma_2 d\ln c_2 . \quad (2.16)$$

Jos liuoksessa kuitenkin on ylimäärä pinta-aktiivisen aineen kanssa yhteisiä ei-pinta-aktiivisia vastaioneja, on vastaionien konsentraation muutos rajapinnassa käytännössä nolla ja tällöin Gibbsin adsorptioisotermi on ioniselle yhdisteelle sama kuin ionittomalle yhdisteelle [11].

2.3.2. Pintaylimääräkonsentraatio ja pinnan peittoaste

Pintaylimääräkonsentraatio on aineen konsentraatio rajapinnassa per pinta-alayksikkö. Se voidaan määrittää pintajännitysmittauksista käyttäen Gibbsin adsorptioisotermiä. Ionittomille pinta-aktiivisille aineille saadaan yhtälöstä (2.12)

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d\ln c_2} . \quad (2.17)$$

Ionisille aineille saadaan vastaavasti yhtälöstä (2.16)

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{2RT} \cdot \frac{d\gamma}{d\ln c_2} . \quad (2.18)$$

Pintaylimääräkonsentraation arvot eri pinta-aktiivisen aineen konsentraatioilla saadaan määrittämällä pintajännityksen funktio konsentraation luonnollisen logaritmin funktiona ja derivoimalla saatu funktio $\ln c_2$:n suhteen, jolloin tulos on $\frac{d\gamma}{d\ln c_2}$. Pintaylimääräkonsentraatiolla on myös raja-arvo, jota suuremmaksi se ei voi kasvaa. Pinnan peittoaste kuvaa sitä kuinka suuri osa pinnasta on ”peittynyt”, eli kuinka lähellä tätä raja-arvoa ollaan. Peittoaste voidaan kirjoittaa

$$\theta = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2^{sat}} , \quad (2.19)$$

missä Γ_2^{sat} on pintaylimääräkonsentraation raja-arvo.

Pinta-aktiivisten aineiden adsorptio noudattaa usein Langmuirin adsorptioisotermiä, joka voidaan esittää

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_2^{sat} K c_2}{1 + K c_2} , \quad (2.20)$$

missä K on vakio [5, s. 189]. Langmuirin adsorptioisotermi on usein käyttökelpoisempi lineaarisessa muodossa, joka on

$$\frac{1}{\Gamma_2} = \frac{1}{\Gamma_2^{sat} K c_2} + \frac{1}{\Gamma_2^{sat}} . \quad (2.21)$$

Tämän yhtälön mukaan saadaan Γ_2^{sat} määritettyä, kun piirretään $\frac{1}{\Gamma_2}$:n kuvaaja $\frac{1}{c_2}$:n suhteen. Tällöin y-akselin leikkauspiste on $\frac{1}{\Gamma_2^{sat}}$ ja kulmakerroin $\frac{a}{\Gamma_2^{sat}}$.

Adsorption molaarinen Gibbsin vapaan energian muutos voidaan laskea tiedosta, että adsorption molaarinen Gibbsin vapaan energian muutos $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}$ on yhtä suuri kuin aineen kemiallisen potentiaalin muutos sen adsorboituessa pintaan. Molaarinen Gibbsin vapaan energian muutos voidaan lausua siis

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma} = \mu_i^\sigma - \mu_i^{aq} , \quad (2.22)$$

missä μ_i^σ on pintaan adsorboituneen aineen kemiallinen potentiaali ja μ_i^{aq} on liuoksessa olevan aineen kemiallinen potentiaali [12]. Kemiallinen potentiaali adsorptiossa on

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^{0,aq} + RT \ln(a_i) , \quad (2.23)$$

missä $\mu_i^{0,aq}$ on puhtaan aineen kemiallinen potentiaali samoissa olosuhteissa ja a_i on aineen aktiivisuus.

Pintapaine saadaan ideaalikaasun tilanyhtälöstä, kun paine korvataan pintapaineella,

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V} = c_2 RT . \quad (2.24)$$

Vastaavasti $\pi^0 = c^0 RT$, on pintapaine standarditilassa, jonka arvoksi on määritetty $\pi^0 = 0,06084$ mN/m [13]. Pintapaine määritellään pintajännityksen alenemana verrattuna puhtaaseen liuottimeen, eli

$$\pi = \gamma^* - \gamma , \quad (2.25)$$

missä γ^* on puhtaan aineen pintajännitys ja γ liuoksen pintajännitys [14, s. 119].

Pintaan adsorboituneen aineen kemiallinen potentiaali on samaa muotoa kuin yhtälössä (2.23). Nyt merkitään kuitenkin $a_i = \frac{f_i c_i}{c^0}$ ja $c = \pi RT$. Tällöin saadaan

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^{0,\sigma} + RT \ln\left(\frac{f_i^\sigma \pi_i}{\pi^0}\right) . \quad (2.26)$$

Yhtälöistä (2.23) ja (2.26) saadaan

$$\begin{aligned}\Delta G_{aq \rightarrow \sigma} &= \mu_i^{0,\sigma} - \mu_i^{0,aq} + RT \ln \left(\frac{f_i^\sigma \pi_i}{\pi^0} \right) - RT \ln(a_i) \\ &= \Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i^\sigma \pi_i / \pi^0}{a_i} \right),\end{aligned}\quad (2.27)$$

missä $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ on puhtaan aineen adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos. Koska tasapainossa $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma} = 0$ ja laimeilla liuoksilla voidaan olettaa, että aineen aktiivisuus on sama kuin sen konsentraatio ja että $f_i^\sigma = 1$, saadaan edellisestä yhtälöstä

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0 = -RT \ln \left(\frac{\pi_i / \pi^0}{c_2 / c^0} \right), \quad (2.28)$$

missä $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$. $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ voidaan siis laskea suoraan pintajännitysmittausten tuloksista, kun aineen konsentraatio on pieni. Adsorption molaarinen Gibbsin vapaan energian muutos äärettömässä laimennoksessa voidaan määrittää laskemalla $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ liuoksen eri konsentraatiolla ja ekstrapoloimalla tulokset konsentraatioon 0 mol/l.

Yhden molekyylin viemä pinta-ala pinnalla A_m on helppo laskea, kun tiedetään pintaylimääräkonsentraation raja-arvo. Tällöin pinta-ala on

$$A_m = \frac{1}{N_A \Gamma_2^{sat}}, \quad (2.29)$$

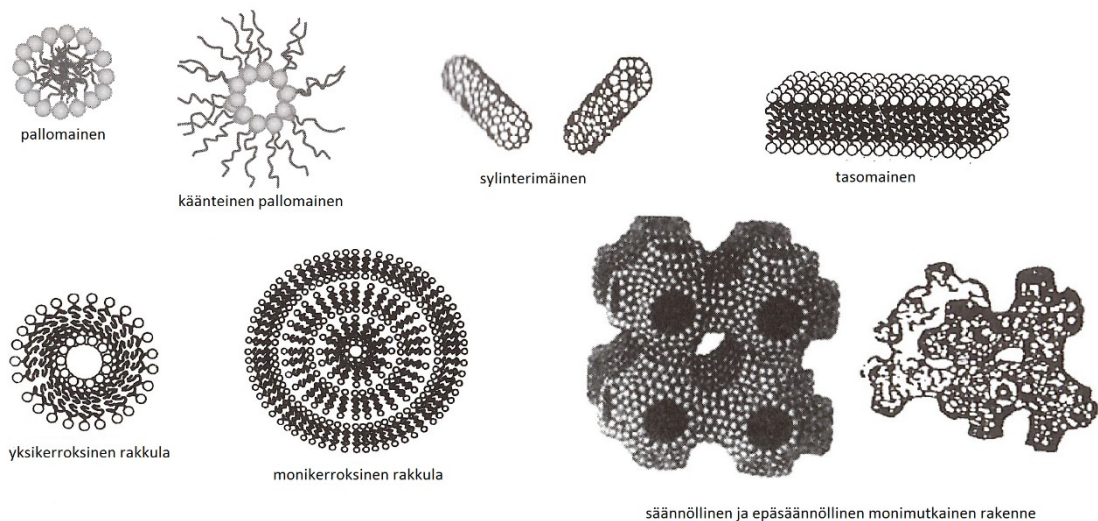
missä N_A on Avogadron luku. Tämä on pienin pinta-ala mitä molekyyli voi viedä pinnalla, sillä se on laskettu suurimmalla mahdollisella pintaylimääräkonsentraatiolla. Vastaavasti molekyylin viemän pinta-alan voi laskea millä tahansa pintaylimääräkonsentraatiolla. Nämä arvot antavat käsityksen siitä, kuinka tiukasti pinta-aktiiviset aineet ovat pakkautuneet pinnalla kyseisellä konsentraatiolla.

2.4. Misellit

Misellit ovat pinta-aktiivisten aineiden muodostamia rakenteita liuoksessa. Niitä syntyy, kun pinnalle adsorboituminen ei enää ole mahdollista ja liuoksen pinta-aktiivisen aineen konsentraatiota lisätään. Tällöin pinta-aktiiviset aineet kasaantuvat yhteen siten, että hydrofobiset hännät ovat misellin sisällä, poissa kosketuksesta veden kanssa, ja hydrofiiliset päät jäävät ulkopuolelle kosketuksiin veden kanssa. Myös käänteiset misellit, joissa hydrofiiliset päät ovat kasautuneet yhteen, ovat mahdollisia poolittomassa liuottimessa. Misellien muodostuminen on tärkeä ilmiö. Ne voivat esimerkiksi lisätä huonosti liukenevien aineiden liukoisuutta liuottimeen ja tähän perustuu esimerkiksi useiden pesuaineiden toiminta.

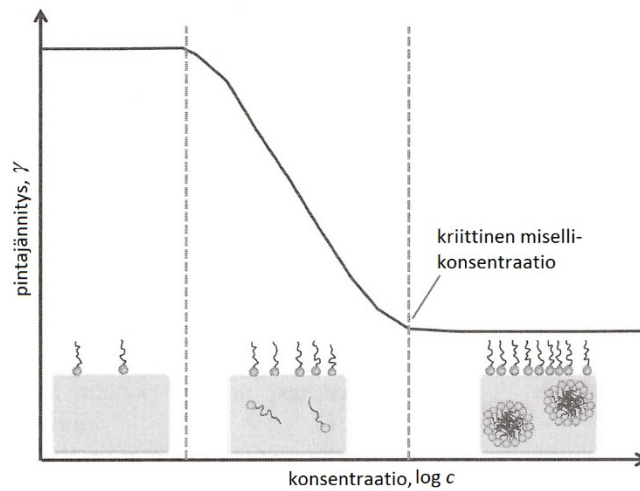
Laimeissa liuoksissa muodostuu aluksi pallomaisia misellejä, joiden halkaisija on noin kaksi kertaa pinta-aktiivisen molekyylin pituus. Konsentraation kasvaessa

muodostuvien misellien rakenne saattaa kuitenkin olla sylinterimäinen, tasomainen tai monimutkaisempikin. [5, s. 63] Myös rakkulamaisia misellejä voi muodostua, joissa pinta-aktiiviset aineet ovat järjestyneet pallomaiseen rakenteeseen kerroksittain siten, että misellin sisällä sekä ulkopuolella on hydrofiiliset päät. Tällaisiin miselleihin voi siis jäädä vettä ja siihen liuenneita aineita sään. Kerroksia voi olla myös useita päällekkäin, jolloin kerrosten väliin voi jäädä vettä ja muita aineita. Vesiliuoksessa muodostuvien misellien muoto on tärkeä tekijä liuoksen ominaisuuksissa, kuten viskositeetissä ja sen kyvyssä liuottaa veteen liukenemattomia aineita [1, s. 126]. Kuvassa 2.5 on esitetty misellien erilaisia rakenteita.



Kuva 2.5 Misellien erilaisia mahdollisia muotoja, muokattu lähteistä [1, s. 128–129] [5, s. 65] [6, s. 132].

Misellien muodostumisen kannalta tärkeä tekijä on kriittinen misellikonsentraatio (critical micelle concentration, CMC). Tämä on pinta-aktiivisen aineen konsentraatio liuoksessa, jonka jälkeen misellejä alkaa muodostua. Kriittiseen misellikonsentraatioon vaikuttavat useat tekijät, kuten alkyyliryhmän pituus, hydrofiilisen pään luonne, lämpötila ja ionisilla aineilla elektrolyytin lisääminen liuokseen [6, s. 133]. Kriittisen misellikonsentraation jälkeen liuoksen pintajännitys ei enää pienene, ja tämän perusteella se voidaan määrittää pintajännitysmittauksilla. Pintajännitys ei kuitenkaan alene lineaarisesti pinta-aktiivisen aineen konsentraation kasvaessa. Kuvasta 2.6 käy ilmi, kuinka pintajännitys muuttuu pinta-aktiivisen aineen konsentraation logaritmin suhteen.



Kuva 2.6 Pintajännityksen muutos pinta-aktiivisen aineen konsentraation logaritmin kasvaessa ja kriittinen misellikonsentraatio, muokattu lähteestä [6, s. 133].

Kriittinen misellikonsentraatio saadaan määritettyä suorien leikkauspisteestä, jossa pintajännityksen alaneminen loppuu. Ionisille aineille toinen tapa määrittää kriittinen misellikonsentraatio on mittaamalla liuoksen sähkönjohtavuutta eri konsentraatioilla. Liuoksen sähkönjohtavuus kasvaa lineaarisesti ionisen aineen konsentraation kasvaessa, mutta kriittisen misellikonsentraation kohdalla kasvunopeus pienenee ja jatkuu lineaarisena [1, s. 160]. Myös tällä menetelmällä kriittinen misellikonsentraatio on helppo määrittää näiden kahden suoran leikkauspisteestä.

3. KEHITYSTAVOITE JA KEHITYSIDEOITA

Nykyisessä työssä opiskelijat valmistavat liuossarjat 2-propanolista sekä pesuaineliuoksesta ja suorittavat näille pintajännitysmittaukset. Propanoliliuoksille määritetään tuloksista pintaylimääräkonsentraatiot, pintaylimääräkonsentraation raja-arvo, propanolimolekyylin pinta-ala pinnalla, pinnan peittoasteet ja adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset liuossarjan konsentraatioilla ja äärettömässä laimennoksessa. Pesuaineliuokselle määritetään kriittinen misellikonsentraatio.

Nykyinen pintakemian laboratoriotyö ei ole paras mahdollinen tukemaan opintojakson osaamistavoitteita. Siinä syntyy turhaa toistoa mittauksissa, sillä mittaukset suoritetaan kahdella eri tutkittavalla aineella. Jotta mittaustuloksista voidaan tehdä tarpeeksi kattavia laskelmia ja johtopäätöksiä, on molemmilla tutkittavilla aineilla tehtävä paljon mittauksia, joka vie turhaa aikaa. Samalla opiskelijoille tulee paljon toistoja mittaustekniikalla, jonka käyttö on yksikertaista, eikä tällainen mittaustekniikan paremmaksi hiominen ole osaamistavoitteen kannalta kovin keskeistä.

Fysikaalisen kemian työt -opintojakson tavoitteena on tutustuttaa opiskelija moniin erilaisiin tutkimusmenetelmiin ja tieteelliseen raportointiin. Pääpaino töissä tulisi olla tulosten käsittelyllä, arvioinnilla ja raportoinnilla, eikä niinkään mittausten jatkuvalla toistolla. Tämän tyyppisessä pintakemian työssä tätä toistoa on joka tapauksessa, mutta toistoa lisää huomattavasti se, että mittaukset suoritetaan kahdella eri aineella.

Työssä määritetään 2-propanolille pintaylimääräkonsentraation arvot eri liuoksen konsentraatiolla ja näistä määritetään pintaylimääräkonsentraation raja-arvo. Lisäksi propanolille lasketaan yhden molekyylin viemä pinta-ala pinnalla pinnan ollessa saturoitunut, eli kun on saavutettu pintaylimääräkonsentraation raja-arvo. Propanoliliuoksille lasketaan myös adsorption molaariset Gibbsin vapaan energian muutokset ja näistä lasketaan adsorption molaarinen vapaan energian muutos äärettömässä laimennoksessa. Propanoli ei kuitenkaan muodosta misellejä, joten sille ei voida määrittää kriittistä misellikonsentraatiota. Tämän vuoksi samat mittaukset suoritetaan pesuaineliuoksilla, joista määritetään pesuaineen kriittinen misellikonsentraatio.

Koska eri aineille lasketaan eri arvoja tuloksia käsiteltäessä, syntyy raportoinnissa eräänlaista epäjatkuvuutta. Vaikka molemmille aineille on suoritettu täysin samat mittaukset, ei tuloksia käsitellä saman asian selvittämiseksi. Jos mittaukset suoritettiin vain toisella aineella, ei kaikkia haluttuja suureita saataisi kuitenkaan laskettua.

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan, voiko nykyisin tutkittavat aineet korvata yhdellä aineella, jolla saadaan esille kaikki halutut ilmiöt selkeästi, ja jonka tuloksista voidaan laskea kaikki halutut suureet. Näin saataisiin poistettua toistoa opiskelijatyöstä ja tulosten käsittelystä tulisi hieman yhtenäisempi kokonaisuus.

Toinen asia mihin voidaan myös kiinnittää huomiota työtä kehitettäessä, on käytettävän liuossarjan koko. Nykyisessä työssä mitattavia propanoliliuoksia on 7 ja pesuaineliuoksia 10. Lisäksi mitataan puhtaan veden ja 2-propanolin pintajännitykset. Jos mitattavia aineita olisi vain yksi, voitaisiin liuossarjaa kasvattaa esimerkiksi sisältämään 12–14 mitattavaa liuosta. Tällöin tulokset olisivat tarkempia kuin nykyisessä työssä ja opiskelijat voisivat paremmin pohtia mahdollisia virhelähteitä mittauksissaan.

Työhön olisi ehkä mahdollista sisällyttää myös mallintamista. Esimerkiksi lämpötilan vaikutus puhtaan nesteen pintajännitykseen voisi olla sopiva mallinnustehtävä opiskelijoille, sillä se ei ole kovin monimutkainen, mutta vaatii asiaan perehtymistä [15]. Opiskelijat voisivat laskea jollekin puhtaalle nesteelle pintajännityksen arvoja eri lämpötiloissa, verrata saatuja tuloksia kirjallisuudesta löytyviin arvoihin ja pohtia mallin paikkaansa pitävyyttä. Mallinuksen sisällyttämistä laboratoriotyöhön ei kuitenkaan käsitellä tässä kehitystyössä, vaan sitä voisi tarkemmin pohtia jatkossa kehityskohteena.

4. LABORATORIOTYÖN SUORITUS

Pintajännitysmittaukset tehtiin kolmella eri pinta-aktiivisella aineella: dodekyylinatrium-sulfaatilla (SDS), dodekyylitrimetyyliammoniumbromidilla (DTAB) ja heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidilla (CTAB). Käytetyt aineet valittiin kirjan [6] työohjeiden pohjalta. CTAB:lla mittaukset tehtiin kahdesti, SDS:llä ja DTAB:lla kerran. Toistettu mittaus CTAB:lla johtui siitä, että ensimmäisellä mittauskerralla saaduissa tuloksissa oli paljon hylättyjä mittapisteitä ja perusliuoksen konsentraatio oli myös melko matala.

Aineista valmistettiin perusliuokset ja perusliuoksista laimentamalla valmistettiin liuossarjat. Kaikki liuokset valmistettiin veteen, joka oli puhdistettu MilliQ-systeemillä (Millipore, Saksa). SDS ja DTAB perusliuoksia valmistettiin 200 ml ja CTAB perusliuosta valmistettiin ensimmäiseen mittaukseen 250 ml ja toiseen mittaukseen 200 ml. Laimentamalla valmistettujen liuosten tilavuudet olivat 100 ml. Kaikkien valmistettujen liuosten konsentraatiot ovat esitetty taulukossa 5.1.

Taulukko 5.1 Tutkituista aineista valmistettujen liuosten konsentraatiot c_2 .

c_2 (mol/l)	SDS	DTAB	CTAB ₁	CTAB ₂
perusliuokset	0,03	0,1	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$
laimennokset	0,015	0,05	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$
	$9,00 \cdot 10^{-3}$	0,025	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
	$7,50 \cdot 10^{-3}$	0,015	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
	$3,75 \cdot 10^{-3}$	0,0125	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$
	$9,38 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$
	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$7,81 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-5}$
	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$
	$5,86 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$7,81 \cdot 10^{-6}$
	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$9,77 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-5}$	-
	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	-
	$7,32 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$7,81 \cdot 10^{-6}$	-
	-	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	-

Liuosten pintajännitykset mitattiin Sigma 703 tensiometrillä (KSV Instruments, Suomi) käyttäen du Noüy'n rengasmenetelmää. Ennen jokaisen liuossarjan mittaamista rengas pestiin deconex-pesuaineella ja huuhdeltiin MilliQ-vedellä. Jokaisen liuossarjan mittaaminen aloitettiin mittaamalla MilliQ-veden pintajännitys ja tämän jälkeen

liuokset mitattiin laimeimmasta väkevimpään. Jokaisen liuoksen kohdalla mittausastia huuhdeltiin mitattavalla liuoksella ennen mittauksen suorittamista. Mittauksia suoritettiin jokaisella liuoksella niin useasti, että liuokselle saatiin kolme peräkkäistä mittausta, joiden tulokset erosivat toisistaan korkeintaan 0,2 mN/m. Myös perusliuosten pintajännitykset mitattiin, lukuun ottamatta ensimmäisen CTAB-liuossarjan perusliuosta, sillä tätä ei jäänyt yli. Kaikki mittaustulokset kirjattiin mittauspöytäkirjoihin, jotka ovat liitteinä A-D

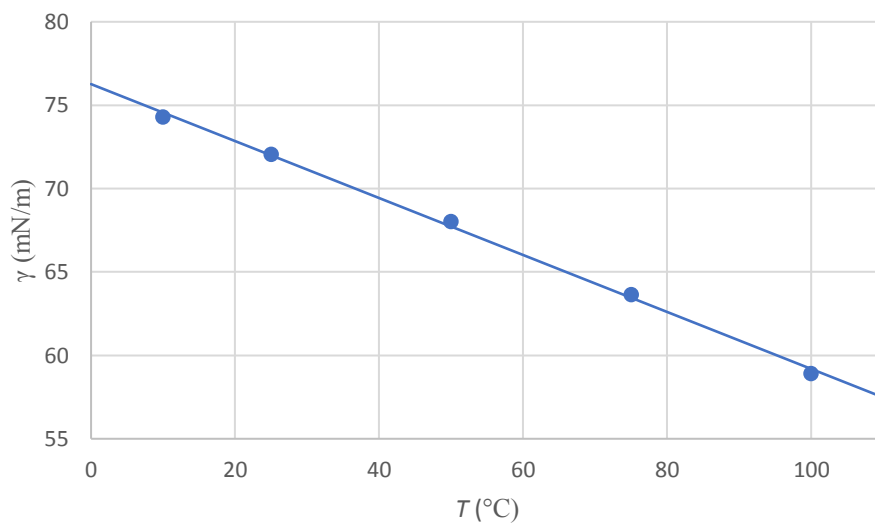
5. TULOKSET

Laboratoriomittaukset tehtiin 21 °C lämpötilassa. Taulukkoon 6.1 on kerätty veden pintajännityksen arvoja eri lämpötiloissa [16].

Taulukko 6.1 Veden pintajännitys γ eri lämpötiloissa T [16].

T (°C)	10	25	50	75	100
$\gamma(\text{vesi})$ (mN/m)	74,29	72,06	68,02	63,63	58,92

Näistä arvoista piirretty kuvaaja on esitetty kuvassa 6.1.



Kuva 6.1 Veden pintajännitys γ lämpötilan T funktiona, kirjallisuusarvoista [16].

Kuvaajan yhtälöksi saatiin Excelin linregr-funktiolla $-0,1708x + 76,264$, missä x on lämpötila T .

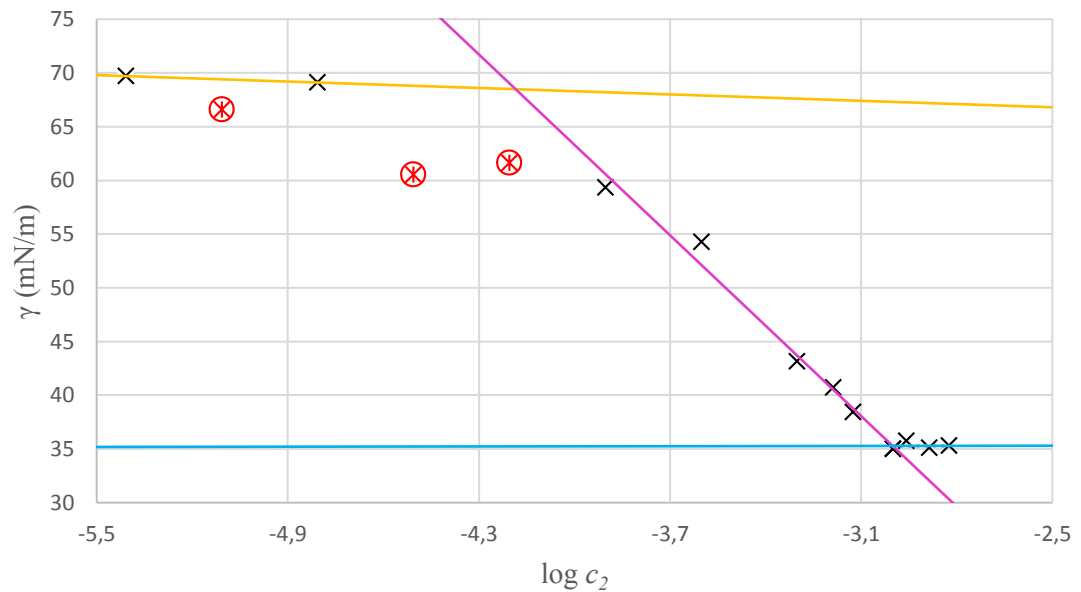
Puhtaan veden pintajännitykseksi kirjallisuusarvoista laskettuna saadaan $\gamma_{\text{vesi}}(21^\circ\text{C}) = 72,68$ mN/m. Laboratoriomittauksissa puhtaan veden pintajännitykseksi saatiin arvoja välillä 69,7–70,0 mN/m ja pintajännityksen keskiarvoksi saadaan 69,85 mN/m. Tulokset ovat esitettyinä mittauspöytäkirjoissa (liitteet A-D). Virhelähteitä kaikissa mittauksissa on pohdittu myöhemmin luvussa 6.4.

5.1. Heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidi liuokset

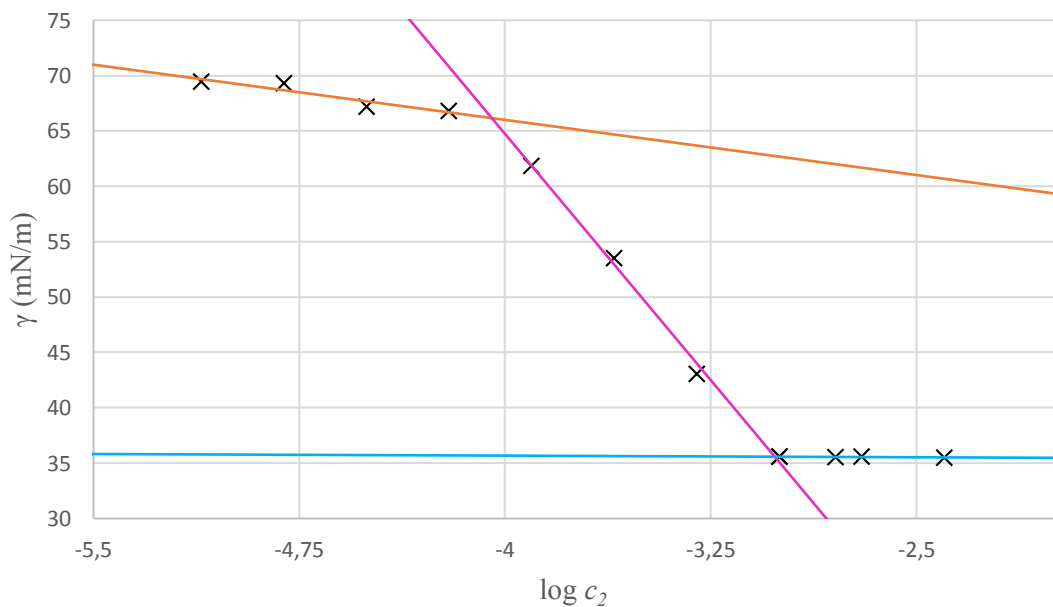
Liitteessä A on esitetty ensimmäisen CTAB liuoksella tehdyn kokeen tulokset ja liitteessä B toisen kokeen tulokset. Mittauspöytäkirjoihin on myös laskettu pintajännitysten arvot

yksikössä N/m sekä konsentraatioiden kymmenkantaiset ja luonnolliset logaritmit.

Kuvaan 6.2 on piirretty ensimmäisen mittauksen liuosten ja kuvaan 6.3 toisen mittauksen liuosten pintajännitykset konsentraation kymmenkantaisen logaritmin funktiona.



Kuva 6.2 Ensimmäisten CTAB liuosten pintajännitykset γ konsentraation kymmenkantaisen logaritmin $\log c_2$ funktiona ja sovitesuorat pintajännityksen muutoksen eri vaiheille.



Kuva 6.3 Toisten CTAB liuosten pintajännitykset γ konsentraation kymmenkantaisen logaritmin $\log c_2$ funktiona ja sovitesuorat pintajännityksen muutoksen eri vaiheille.

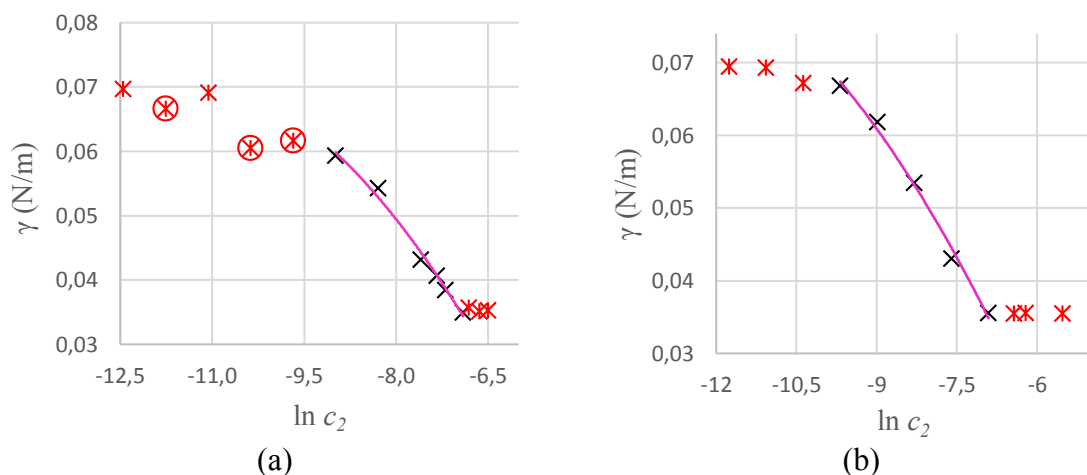
Kuvasta 6.2 huomataan, että kolme mittapistettä poikkeavat paljon sovitesuorilta. Näitä pisteitä ei ole huomioitu laskuissa. Laskuista huomiotta jätetyt mittapisteen on kaikissa kuvissa merkitty tähdellä, joka on ympyröity. Kriittinen misellikonsentraatio lasketaan alimman ja keskimmäisimmän suoran leikkauspisteestä. Kaikkien sovitteiden yhtälöt on laskettu Excelin linregr-funktiolla. Ensimmäisen mittauksen suorien yhtälöiksi saadaan $-28,051x - 48,907$ ja $0,037x + 35,391$. Leikkauspiste saadaan asettamalla yhtälöt yhtä suuriksi, jolloin saadaan $x = -3,00121$. Tämä on kriittisen misellikonsentraation kymmenkantainen logaritmi, joten kriittiseksi misellikonsentraatioksi saadaan

$$CMC(CTAB_1) = 10^{-3,00121} = 9,972 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

Toisen mittauksen suorien yhtälöiksi saadaan $-29,654x - 53,871$ ja $-0,098x + 35,283$. Leikkauspiste on $x = -3,01644$, josta saadaan kriittiseksi misellikonsentraatioksi

$$CMC(CTAB_2) = 9,629 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

Kuvassa 6.4 on esitetty molempien mittausten pintajännitykset konsentraation luonnollisen logaritmin funktiona. Kuten kriittistä misellikonsentraatiota laskettaessa, sovitteesta paljon poikkeavat mittapisteen on jätetty huomiotta. Sovitteeseen on otettu mukaan vain mittapisteen alueelta, jolla pintajännityksen pieneneminen on jyrkintä. Syy tähän on, että pienillä konsentraatioilla ja kriittistä misellikonsentraatiota suuremmilla konsentraatioilla pintajännityksen muutos on lähes 0, jolloin myös $\frac{d\gamma}{d\ln c_2}$ on myös lähes 0, joten yhtälöiden (2.17) ja (2.18) mukaan $\Gamma_2 \approx 0$. Mittapisteen jotka eivät ole kaikista laskuista hylättyjä, mutta joita ei kyseisessä laskussa ole huomioitu, on merkitty tähdellä, jota ei ole ympyröity.



Kuva 6.4 Ensimmäisten (a) ja toisten (b) CTAB liuosten pintajännitykset γ konsentraation luonnollisen logaritmin $\ln c_2$ funktiona ja sovitteet.

Ensimmäisen mittauksen soviteen yhtälöksi saadaan $f(x) = -0,00157x^2 - 0,0372x - 0,148$, jonka derivaatta on $f'(x) = -0,00314x - 0,0372$.

Saatu derivaatta on yhtälöissä (2.17) ja (2.18) esiintyvä $\frac{dy}{d\ln c_2}$ joten x on $\ln c_2$. Koska CTAB on kationinen yhdiste ja liuokset valmistettiin puhtaaseen veteen, käytetään pintaylimääräkonsentraation laskemiseen yhtälöä (2.18). Liuokselle, jonka konsentraatio on $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol saadaan pintaylimääräkonsentraation arvoksi

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{2 \cdot 8,3145 \text{ J/Kmol} \cdot 294,15 \text{ K}} \cdot (-0,00314 \cdot (-8,987) - 0,0372) \text{ N/m}$$

$$= 1,8362 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2.$$

Toisen mittauksen soviteen funktio on $f(x) = -0,0011x^2 - 0,0293x - 0,117$, jonka derivaatta on $f'(x) = -0,0022x - 0,0293$. Taulukkoon 6.2 on laskettu ensimmäisen mittauksen liuosten pintaylimääräkonsentraatiot ja konsentraatioiden sekä pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot. Toisen mittauksen liuosten vastaavat arvot on laskettu taulukkoon 6.3. Taulukkoihin ei ole laskettu kriittistä misellikonsentraatiota väkevämpien liuosten arvoja, sillä näissä liuoksissa on jo saavutettu pintaylimääräkonsentraation raja-arvo

Taulukko 6.2 Ensimmäisten CTAB liuosten konsentraatiot c_2 , konsentraatioiden luonnolliset logaritmit $\ln c_2$, pintaylimääräkonsentraatiot Γ_2 ja konsentraatioiden sekä pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot.

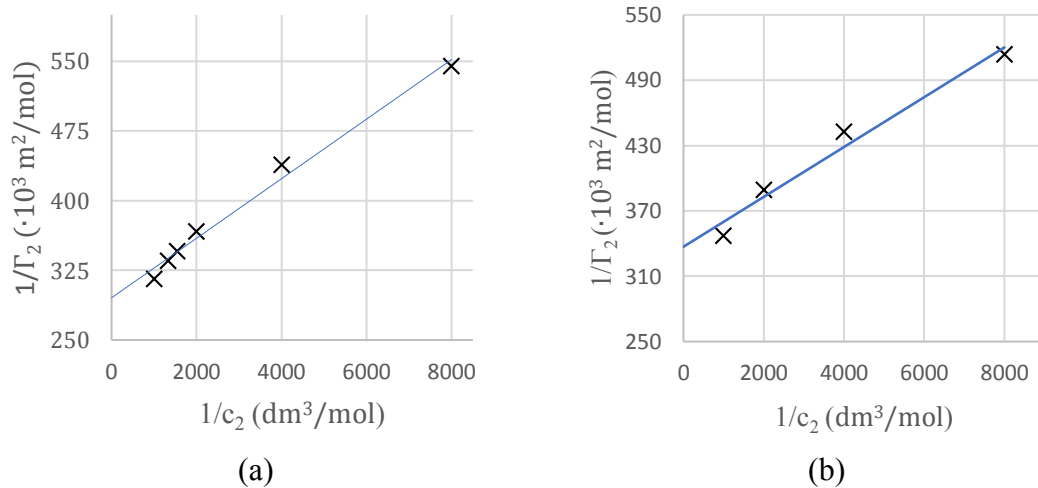
c_2 ($\cdot 10^{-4}$ mol/dm ³)	$\ln c_2$	Γ_2 ($\cdot 10^{-6}$ mol/m ²)	$1/c_2$ (dm ³ /mol)	$1/\Gamma_2$ ($\cdot 10^5$ m ² /mol)
0,039	-12,453	-0,389	255895	-25,73
0,156	-11,066	0,501	63973	19,95
1,251	-8,987	1,836	7997	5,446
2,501	-8,294	2,281	3998	4,384
5,002	-7,600	2,726	1999	3,668
6,503	-7,338	2,895	1538	3,455
7,503	-7,195	2,986	1333	3,349
10,00	-6,907	3,171	1000	3,154

Pienimmän konsentraation negatiivinen pintaylimääräkonsentraatio johtuu siitä, että hyvin pienillä konsentraatioilla adsorptio pinnalle on niin vähästä, että käytetyn mittalaitteen tarkkuus ei riitä sitä mittaamaan. Tällöin sovitte ei ole täydellinen, ja laskuista voidaan saada odottamattomia tuloksia. Negatiivisia arvoja ei ole otettu huomioon pintaylimääräkonsentraation raja-arvon laskemisessa.

Taulukko 6.3 Toisten CTAB liuosten konsentraatiot c_2 , konsentraatioiden luonnolliset logaritmit $\ln c_2$, pintaylimääräkonsentraatiot Γ_2 ja konsentraatioiden sekä pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot.

c_2 ($\cdot 10^{-4}$ mol/dm ³)	$\ln c_2$	Γ_2 ($\cdot 10^{-6}$ mol/m ²)	$1/c_2$ (dm ³ /mol)	$1/\Gamma_2$ ($\cdot 10^5$ m ² /mol)
0,078	-11,760	0,701	128026	14,269
0,156	-11,067	1,013	64013	9,876
0,312	-10,374	1,324	32007	7,551
0,625	-9,681	1,636	16003	6,112
1,25	-8,987	1,948	8002	5,134
2,50	-8,294	2,260	4001	4,426
5,00	-7,601	2,571	2000	3,889
10,00	-6,908	2,883	1000	3,468

Kuvaan 6.5 on piirretty molempien mittausten pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot konsentraation käänteisarvojen funktiona. Sovitesuoran yhtälö vastaa yhtälöä (2.21), joten pintaylimääräkonsentraation raja-arvo saadaan suoran ja y-akselin leikkauspisteestä. Kuvista on selkeyden vuoksi jätetty pois mittapisteet, joiden konsentraation käänteisarvo on todella suuri. Sovitteissa on otettu huomioon vain kuvissa näkyvät mittapisteet, hyvän lineaarisen sovituksen saamiseksi.



Kuva 6.5 Ensimmäisten (a) ja toisen (b) CTAB liuosten pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot $1/\Gamma_2$ konsentraation käänteisarvon $1/c_2$ funktiona sekä sovitesuorat.

Ensimmäisen mittauksen sovitesuoran ja y-akselin leikkauspisteeksi saadaan

$$\frac{1}{\Gamma_2^{\text{sat}}} = (2,9545 \pm 0,0706) \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{mol},$$

josta saadaan pintaylimääräkonsentraation raja-arvoksi

$$\Gamma_2^{\text{sat}}(\text{CTAB}_1) = (3,385 \pm 0,083) \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2.$$

Pintaylimääräkonsentraation virhe on laskettu pintaylimääräkonsentraation käänteisarvon virheestä laskemalla pintaylimääräkonsentraation maksimi ja minimi arvot, vertaamalla näitä suoran ja y-akselin leikkauspisteestä laskettuun pintaylimääräkonsentraation raja-arvoon ja valitsemalla näistä suurempi virhe. Toisen mittauksen sovitteen ja y-akselin leikkauspisteeksi saadaan $(3,371 \pm 0,129) \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$, josta pintaylimääräkonsentraation raja-arvoksi saadaan

$$\Gamma_2^{\text{sat}}(\text{CTAB}_2) = (2,967 \pm 0,118) \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2.$$

Kaavalla (2.29) saadaan yhden atomin pinnalta viemä pinta-ala. Käyttäen edellä laskettua pintaylimääräkonsentraation raja-arvoa ensimmäisestä mittauksesta saadaan pinta-alaksi

$$A_m = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \cdot 3,385 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2} = (4,906 \pm 0,118) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \\ \approx (0,49 \pm 0,02) \text{ nm}^2.$$

Toisesta mittauksesta saadaan pinta-alaksi

$$A_m = (5,597 \pm 0,214) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \approx (0,56 \pm 0,03) \text{ nm}^2.$$

Pintaylimääräkonsentraatioista lasketaan pinnan peittoasteet kaavalla (2.19). Ensimmäisen mittauksen konsentraatiolla $1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ saadaan pinnan peittoasteeksi

$$\theta = \frac{5,013 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2}{3,385 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2} = 0,148.$$

Taulukkoon 6.4 on laskettu ensimmäisen mittauksen ja toisen mittauksen peittoasteet.

Taulukko 6.4 Ensimmäisten ja toisten CTAB liuosten konsentraatiot c_2 ja pinnan peittoasteet θ .

Ensimmäinen mittaus		Toinen mittaus	
c_2 (mol/dm ³)	θ	c_2 (mol/dm ³)	θ
$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,148	$7,81 \cdot 10^{-6}$	0,216
$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,542	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,312
$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,674	$3,12 \cdot 10^{-5}$	0,408
$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,805	$6,25 \cdot 10^{-5}$	0,504
$6,50 \cdot 10^{-4}$	0,855	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,600
$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,882	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,696
$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,937	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,792
		$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,888

Tuloksista huomataan, että peittoasteet ovat melko korkeita, kun pintajännitys alkaa laskea voimakkaasti. Pinta-aktiivinen aine alkaa siis laskea liuoksen pintajännitystä huomattavasti vasta kun sitä on adsorboitunut runsaasti pinnalle. Kriittisen misellikonsentraation jälkeisille mittapisteille ei ole laskettu peittoasteita, sillä peittoaste on tällöin 1.

Liuoksille lasketaan pintapaineet yhtälöllä (2.25). Ensimmäisen mittauksen liuoksen, jonka konsentraatio on $3,908 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, pintapaineeksi saadaan

$$\pi = (69,833 - 69,700) \frac{\text{mN}}{\text{m}} = 0,133 \text{ mN/m}.$$

Adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos lasketaan yhtälöllä (2.28). Edellisen liuoksen adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos on

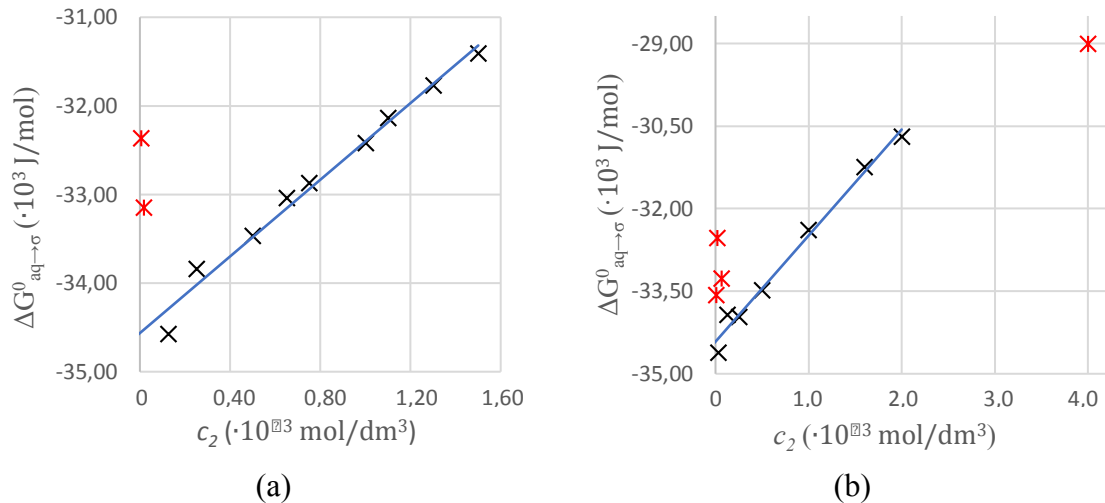
$$\begin{aligned} \Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0 &= -8,3145 \text{ J/Kmol} \cdot 294,15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0,133 \text{ mN/m} / 0,06084 \text{ mN/m}}{3,908 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 / 1 \text{ mol/dm}^3} \right) \\ &= -32,368 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Molempien CTAB mittausten liuosten pintapaineet ja adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset on koottu taulukkoon 6.5.

Taulukko 6.5 Ensimmäisten ja toisten CTAB liuosten konsentraatiot c_2 , pintapaineet π ja adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$.

Ensimmäinen mittaus			Toinen mittaus		
c_2 (mol/dm ³)	π (mN/m)	$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ (kJ/mol)	c_2 (mol/dm ³)	π (mN/m)	$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ (kJ/mol)
$3,91 \cdot 10^{-6}$	0,133	-32,368	$7,81 \cdot 10^{-6}$	0,434	-33,565
$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,733	-33,152	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,567	-32,525
$1,25 \cdot 10^{-4}$	10,500	-34,577	$3,12 \cdot 10^{-5}$	2,667	-34,617
$2,50 \cdot 10^{-4}$	15,566	-33,844	$6,25 \cdot 10^{-5}$	3,067	-33,264
$5,00 \cdot 10^{-4}$	26,700	-33,469	$1,25 \cdot 10^{-4}$	8,034	-33,923
$6,50 \cdot 10^{-4}$	29,133	-33,040	$2,50 \cdot 10^{-4}$	16,367	-33,969
$7,50 \cdot 10^{-4}$	31,400	-32,874	$5,00 \cdot 10^{-4}$	26,834	-33,482
$1,00 \cdot 10^{-3}$	34,833	-32,424	$1,00 \cdot 10^{-3}$	34,300	-32,388
$1,10 \cdot 10^{-3}$	34,100	-32,139	$1,60 \cdot 10^{-3}$	34,334	-31,241
$1,30 \cdot 10^{-3}$	34,733	-31,775	$2,00 \cdot 10^{-3}$	34,267	-30,690
$1,50 \cdot 10^{-3}$	34,533	-31,411	$4,00 \cdot 10^{-3}$	34,367	-29,002

Kuvaan 6.6 on piirretty adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset konsentraation funktiona.



Kuva 6.6 Ensimmäisten (a) ja toisten (b) CTAB liuosten adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ konsentraation c_2 funktiona ja sovitesuorat.

Kuvista huomataan, että pienillä konsentraatioilla arvot poikkeavat voimakkaasti muista mittapisteistä. Tämä johtuu siitä, että näissä konsentraatioissa vaikutus pintajännitykseen on todella pieni, jolloin pintapaine on lähellä nollaa. Nämä pisteet on jätetty huomiotta sovitesuoralta. Lisäksi suurilla konsentraatioilla ei enää päde oletus, että aineen aktiivisuus on sama kuin sen konsentraatio. Tämän takia mittapisteet, jotka eivät seuraa alun lineaarista trendiä, on jätetty huomiotta sovitteilta.

Adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos äärettömässä laimennoksessa saadaan suoran ja y-akselin leikkauspisteestä. Ensimmäisen mittauksen kuvaajalta leikkauspisteeksi saadaan

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0, \infty} = (-34,564 \pm 0,098) \text{ kJ/mol}$$

ja toisen mittauksen kuvaajalta leikkauspisteeksi saadaan

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0, \infty} = (-34,417 \pm 0,103) \text{ kJ/mol}.$$

Taulukkoon 6.6 on koottu molempien CTAB mittausten tuloksista lasketut arvot sekä kirjallisuusarvot kriittiselle misellikonsentraatiolle, pintaylimääräkonsentraation raja-arvolle, molekyylin pinta-alalle pinnalla ja adsorption molaariselle Gibbsin energian muutokselle äärettömässä laimennoksessa.

Taulukko 6.6 CTAB mittausten tuloksista lasketut arvot ja kirjallisuusarvot kriittiselle misellikonsentraatiolle CMC, pintaylimääräkonsentraation raja-arvolle Γ_2^{sat} , molekyylin pinta-alalle pinnalla A_m ja adsorption molaariselle Gibbsin energian muutokselle äärettömässä laimennoksessa $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty}$.

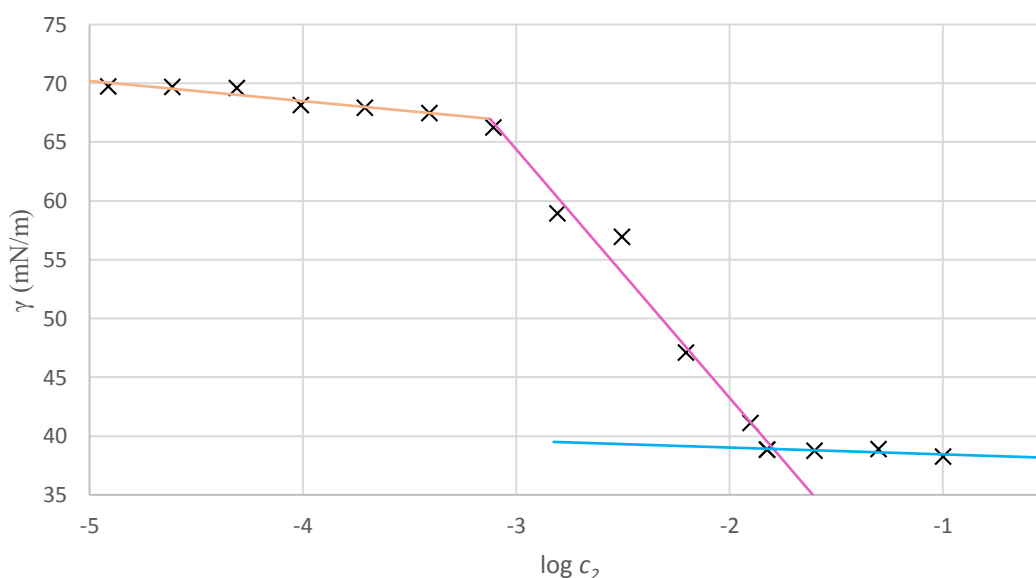
	CMC ($\cdot 10^{-4}$ mol/dm ³)	Γ_2^{sat} ($\cdot 10^{-6}$ mol/m ²)	A_m (nm ²)	$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty}$ (kJ/mol)
mittaus 1	9,97	$3,39 \pm 0,09$	$0,47 \pm 0,02$	$-34,56 \pm 0,10$
mittaus 2	9,63	$2,97 \pm 0,12$	$0,51 \pm 0,03$	$-34,42 \pm 0,11$
kirjallisuusarvo	9,82–10,0 [17, 18]	3,02 [19]	0,55 [19]	-40,0 [20]

Tuloksista huomataan, että kriittinen misellikonsentraatio, pintaylimääräkonsentraation raja-arvo ja molekyylin pinta-ala ovat lähellä kirjallisuusarvoja. Vaikka kaikki tulokset eivät virherajojenkaan sisällä aivan täsmää kirjallisuusarvoja, ovat tulokset järkeviä ja pienet erot voidaan katsoa johtuvan mittausvirheistä. Adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos eroaa melko paljon kirjallisuusarvosta, mutta molempien mittausten arvot ovat lähellä toisiaan ja samaa kokoluokkaa kuin kirjallisuusarvo. Mittausten voidaan katsoa olevan onnistuneet.

5.2. Dodekyylitrimetyyliammoniumbromidi liuokset

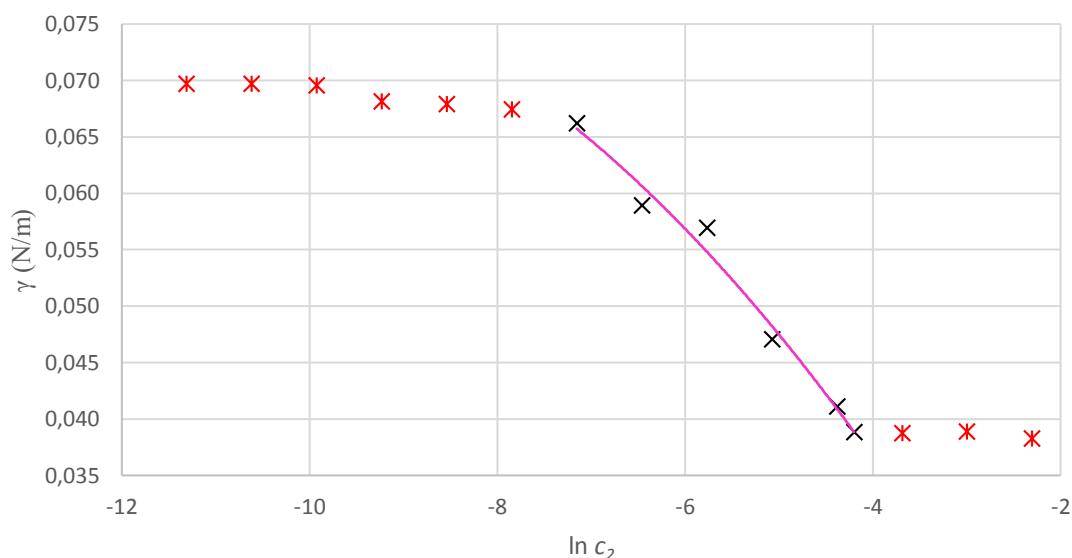
Mittaustulokset on esitetty liitteessä C. Kriittisen misellikonsentraation laskemiseen käytetty kuvaaja on esitetty kuvassa 6.7. Sovitesuorien yhtälöiksi saadaan $-21,135x + 0,988$ ja $-0,581x + 37,859$, joiden leikkauspiste on $x = -1,79386$. Tästä saadaan kriittiseksi misellikonsentraatioksi

$$CMC(DTAB) = 16,075 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$



Kuva 6.7 DTAB liuosten pintajännitys γ konsentraation kymmenkantaisen logaritmin $\log c_2$ funktiona.

Pintaylimääräkonsentraation laskemiseen tarvittava sovitte on esitetty kuvassa 6.8. Sovitteen funktioksi saadaan $f(x) = -0,0008x^2 - 0,0180x - 0,0229$, jonka derivaatta on $f'(x) = -0,0016x - 0,0180$.



Kuva 6.8 DTAB liuosten pintajännitykset γ konsentraation luonnollisen logaritmin $\ln c_2$ funktiona.

Taulukossa 6.7 on laskettu DTAB liuosten pintaylimääräkonsentraatiot kaikille kriittisen misellikonsentraation alapuolella oleville liuksille.

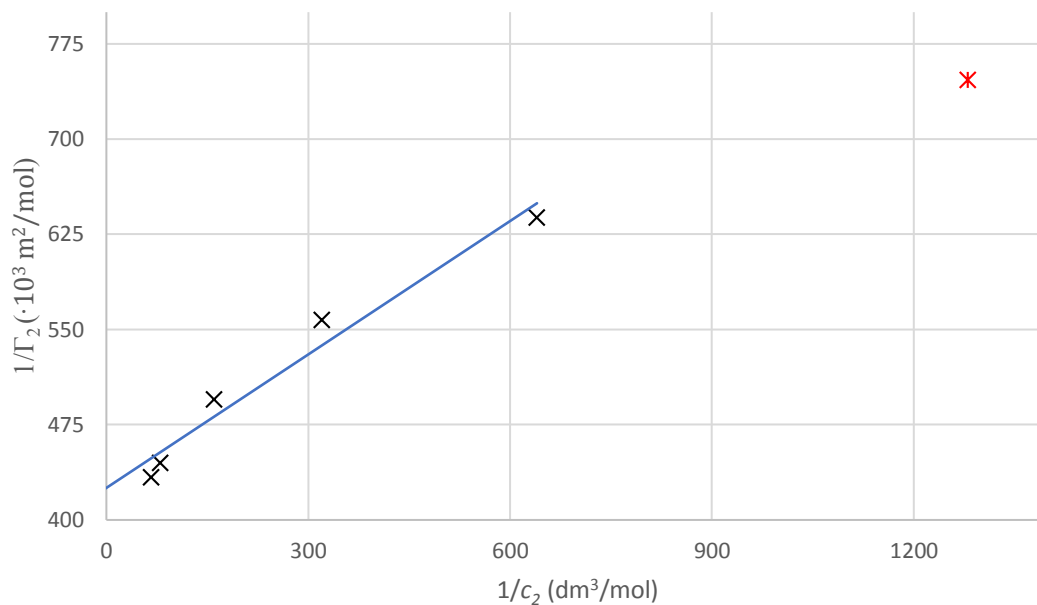
Taulukko 6.7 DTAB liuosten konsentraatiot c_2 , konsentraatioiden luonnolliset logaritmit $\ln c_2$, pintaylimääräkonsentraatiot Γ_2 ja konsentraatioiden sekä pintaylimääräkonsentraatioiden käännteisarvot.

c_2 ($\cdot 10^{-3}$ mol/dm ³)	$\ln c_2$	Γ_2 ($\cdot 10^{-6}$ mol/m ²)	$1/c_2$ (dm ³ /mol)	$1/\Gamma_2$ ($\cdot 10^5$ m ² /mol)
0,012	-11,313	-0,021	81920	-481,45
0,024	-10,620	0,206	40960	48,553
0,049	-9,927	0,433	20480	23,111
0,098	-9,234	0,659	10240	15,165
0,195	-8,541	0,886	5120	11,285
0,391	-7,848	1,113	2560	8,986
0,781	-7,155	1,340	1280	7,465
1,563	-6,462	1,566	640,0	6,384
3,125	-5,768	1,793	320,0	5,577
6,250	-5,075	2,020	160,0	4,951
12,50	-4,382	2,247	80,00	4,451
15,00	-4,200	2,306	66,67	4,336

Kuvassa 6.9 on piirretty pintaylimääräkonsentraation käännteisarvo konsentraation käännteisarvon funktiona. Vain alun lineaarinen osuus on otettu huomioon sovitteen piirroksessa.

Sovitesuoran ja y-akselin leikkauspisteeksi saadaan $(4,252 \pm 0,128) \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$. Pintaylimääräkonsentraation raja-arvoksi saadaan

$$\Gamma_2^{\text{sat}} = (2,352 \pm 0,073) \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$



Kuva 6.9 DTAB liuosten pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot $1/\Gamma_2$ konsentraation käänteisarvon $1/c_2$ funktiona.

Yhden molekyylin viemäksi pinta-alaksi saadaan

$$A_m = (7,061 \pm 0,212) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \approx (0,71 \pm 0,03) \text{ nm}^2.$$

Taulukoon 6.8 on laskettu peittoasteet.

Taulukko 6.8 DTAB liuosten konsentraatiot c_2 ja pinnan peittoasteet θ .

c_2 ($\cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)	θ
0,024	0,088
0,049	0,184
0,098	0,280
0,195	0,377
0,391	0,473
0,781	0,570
1,563	0,666
3,125	0,762
6,250	0,859
12,50	0,955
15,00	0,981

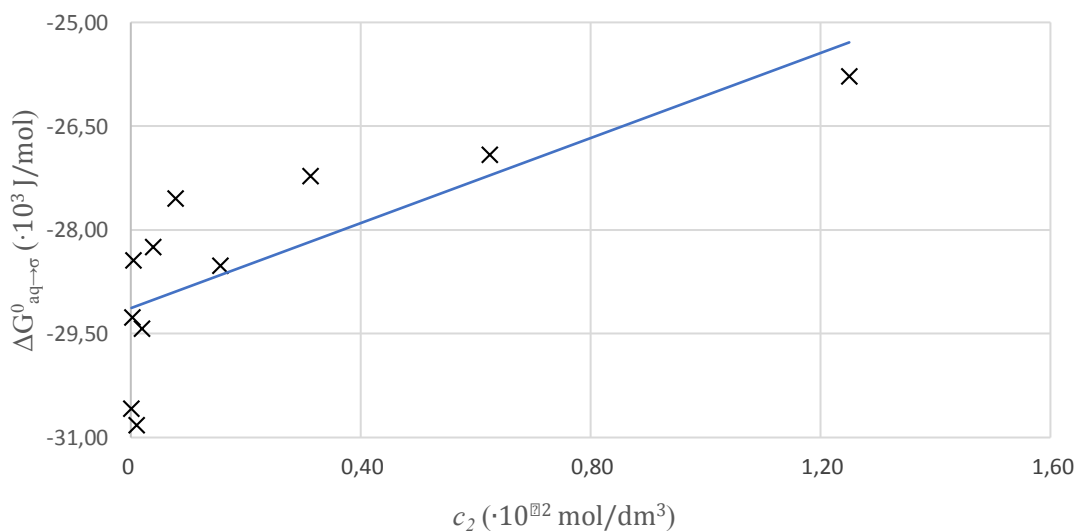
Kuten CTAB liuksilla, pintajännitys alkaa laskea huomattavasti vasta kun pinnan peittoaste on melko korkea.

DTAB liuosten pintapaineet ja adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset on laskettu taulukkoon 6.9.

Taulukko 6.9 DTAB liuosten konsentraatiot c , pintapaineet π ja adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$.

c_2 (mol/dm ³)	π (mN/m)	$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ (kJ/mol)
$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,200	-30,580
$2,44 \cdot 10^{-5}$	0,233	-29,262
$4,88 \cdot 10^{-5}$	0,334	-28,439
$9,77 \cdot 10^{-5}$	1,767	-30,822
$1,95 \cdot 10^{-4}$	2,000	-29,431
$3,91 \cdot 10^{-4}$	2,467	-28,248
$7,81 \cdot 10^{-4}$	3,700	-27,545
$1,56 \cdot 10^{-3}$	11,000	-28,514
$3,13 \cdot 10^{-3}$	12,967	-27,221
$6,25 \cdot 10^{-3}$	22,833	-26,910
$1,25 \cdot 10^{-2}$	28,800	-25,782
$1,50 \cdot 10^{-2}$	31,100	-25,524
$2,50 \cdot 10^{-2}$	31,167	-24,280
$5,00 \cdot 10^{-2}$	31,033	-22,575
$1,00 \cdot 10^{-1}$	31,667	-20,929

Kuvassa 6.10 on piirretty DTAB liuosten adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset konsentraation funktiona. Kuvasta on jätetty pois mittapisteet, joiden konsentraatio on suurempi kuin $6,25 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Tämä on tehty kuvan selkeyden parantamiseksi. Suurilla konsentraatioilla ei enää päde oletus, että aineen aktiivisuus on sama kuin sen konsentraatio, joten näitä mittapisteitä ei ole otettu huomioon sovitteessa.



Kuva 6.10 DTAB liuosten adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ konsentraation c_2 funktiona.

Kuvasta huomataan, että pienillä konsentraatioilla mittapisteet eivät noudata lineaarista trendiä. Tämä johtuu siitä, että näillä mittapisteillä pintapaine on lähes vakio, jolloin ainoa tekijä, joka vaikuttaa adsorption molaarisen Gibbsin energian muutoksen laskettuun arvoon, on aineen konsentraatio. Kaikki mittapisteet on kuitenkin otettu mukaan, sillä pienten konsentraatioiden mittapisteiden vaikutus ei ole järkevä, johtuen siitä, että soviteen molemmiin puoliin mittapisteet jakautuvat tasaisesti. Sovitesuoran ja y-akselin leikkauspisteeksi saadaan

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty} = (-29,130 \pm 0,3609) \text{ kJ/mol.}$$

Taulukkoon 6.10 on koottu DTAB liuosten mittaustuloksista lasketut arvot sekä kirjallisuusarvot kriittiselle misellikonsentraatiolle, pintaylimääräkonsentraation raja-arvolle, molekyylin pinta-alalle pinnalla ja adsorption molaariselle Gibbsin energian muutokselle äärettömässä laimennoksessa.

Taulukko 6.10 DTAB mittausten tuloksista lasketut arvot ja kirjallisuusarvot kriittiselle misellikonsentraatiolle CMC, pintaylimääräkonsentraation raja-arvolle Γ_2^{sat} , molekyylin pinta-alalle pinnalla A_m ja adsorption molaariselle Gibbsin energian muutokselle äärettömässä laimennoksessa $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty}$.

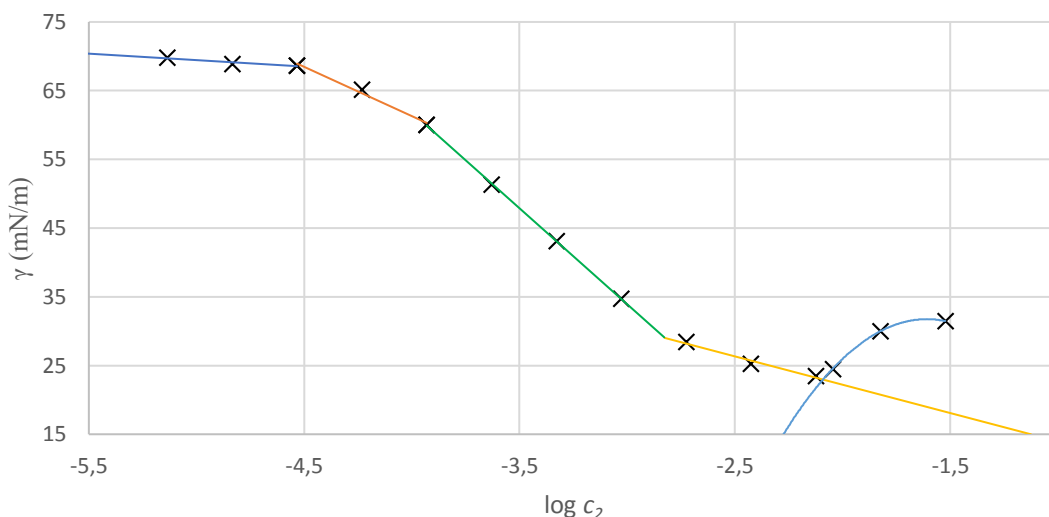
	CMC ($\cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)	Γ_2^{sat} ($\cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$)	A_m (nm^2)	$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty}$ (kJ/mol)
mittaus	16,08	$2,35 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,03$	$-29,13 \pm 0,37$
kirjallisuus	16,4 [21]	2,85 [22]	0,58 [22]	-29,2 [20]

Mittaustuloksista saadut arvot ovat melko lähellä kirjallisuuden arvoja, joten mittaukset voidaan katsoa onnistuneen. Varsinkin adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos on lähes sama kuin kirjallisuus arvo, ja muutkin tulokset ovat järkeviä.

5.3. Dodekyylinatriumsulfaatti liuokset

Mittaustulokset on esitetty liitteessä D. Kriittinen misellikonsentraatio laskettiin kuvan 6.11 soviteista. Sovitteiden funktioiksi saatiin $-8,2495x + 5,7098$ ja $-37,808x^2 - 121,66x - 66,123$. Näiden funktioiden leikkauspisteeksi saadaan

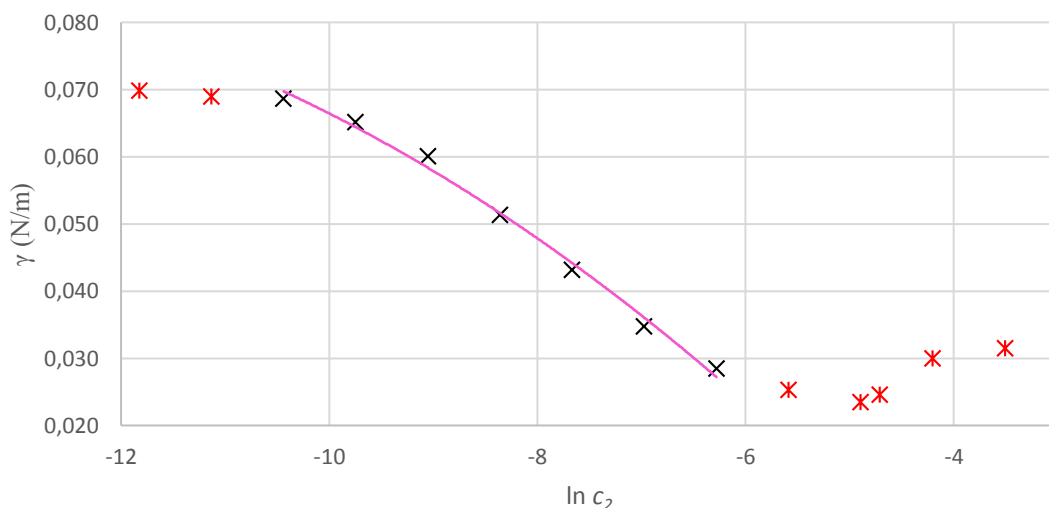
$$CMC(SDS) = 8,108 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$



Kuva 6.11 SDS liuosten pintajännitys γ konsentraation kymmenkantaisen logaritmin $\log c_2$ funktiona.

Pienillä konsentraatioilla havaitaan asteittainen kuvaajan jyrkkeneminen. Lähellä kriittistä misellikonsentraatiota havaitaan myös asteittainen kuvaajan loiveneminen. Tämä on odotettua käyttäytymistä pinta-aktiivisilla aineilla ja ilmiön tulisi näkyä myös CTAB:lla ja DTAB:lla, jos mittapisteitä olisi riittävän paljon. Lisäksi huomataan, että kriittisen misellikonsentraation jälkeen pintajännitys kasvaa, eikä sovite ole lineaarinen. Kriittisen misellikonsentraation jälkeen pintajännityksen ei tulisi enää kasvaa, mutta mittauksissa havaittiin liuoksen viskositeetin huomattavaa kasvua kriittisen misellikonsentraation jälkeen. Viskositeetin kasvu luultavasti vaikuttaa pintajännitysmittausten tuloksiin. Mittapisteille löytyy kuitenkin hyvä sovite, ja tällä soviteella laskettu kriittinen misellikonsentraatio on järkevä.

Pintaylimääräkonsentraation laskemiseen käytettävä kuvaaja on esitetty kuvassa 6.12. Sovitteen funktioksi saadaan $f(x) = -0,0007x^2 - 0,0224x - 0,0846$ ja tämä derivaataksi $f'(x) = -0,0014x - 0,0224$.



Kuva 6.12 SDS liuosten pintajännitykset γ konsentraation luonnollisen logaritmin $\ln c_2$ funktiona.

Taulukkoon 6.11 on laskettu kriittisen misellikonsentraation alapuolella olevien SDS liuosten pintaylimääräkonsentraatiot.

Taulukko 6.11 SDS liuosten konsentraatiot c_2 , konsentraatioiden luonnolliset logaritmit $\ln c_2$, pintaylimääräkonsentraatiot Γ_2 ja konsentraatioiden sekä pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot.

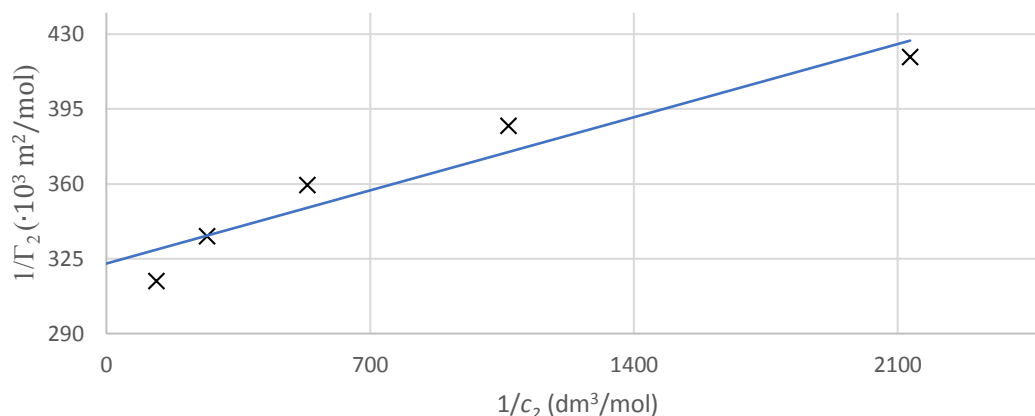
c_2 ($\cdot 10^{-4}$ mol/dm ³)	$\ln c_2$	Γ_2 ($\cdot 10^{-6}$ mol/m ²)	$1/c_2$ (dm ³ /mol)	$1/\Gamma_2$ ($\cdot 10^5$ m ² /mol)
0,073	-11,824	1,195	136516	8,367
0,147	-11,131	1,394	68258	7,716
0,293	-10,438	1,592	34129	6,282
0,586	-9,745	1,790	17064	5,586
1,172	-9,052	1,989	8532	5,028
2,344	-8,358	2,187	4266	4,572
4,688	-7,665	2,386	2133	4,192
9,376	-6,972	2,584	1067	3,870
18,75	-6,279	2,782	533	3,594
37,50	-5,586	2,981	267	3,355
75,01	4,893	3,179	133	3,146

Kuvassa 6.13 on piirretty pintaylimääräkonsentraation käänteisarvo konsentraation käänteisarvon funktiona. Kuvasta on jätetty selkeyden vuoksi pois mittapisteet, joiden konsentraation käänteisarvo on suuri. Sovitteeseen on otettu mukaan vain alun lineaarinen osuus. Sovitesuoran ja y-akselin leikkauspisteeksi saadaan $(3,227 \pm 0,091) \cdot 10^5$ m²/mol. Pintaylimääräkonsentraation raja-arvoksi saadaan

$$\Gamma_2^{sat} = (3,098 \pm 0,090) \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2.$$

Yhden molekyylin pinta-alaksi pinnalla saadaan

$$A_m = (5,360 \pm 0,150) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \approx (0,54 \pm 0,02) \text{ nm}^2.$$



Kuva 6.13 SDS liuosten pintaylimääräkonsentraatioiden käänteisarvot $1/\Gamma_2$ konsentraation käänteisarvon $1/c_2$ funktiona.

SDS liuosten pinnan peittoasteet on laskettu taulukkoon 6.12.

Taulukko 6.12 SDS liuosten konsentraatiot c ja pinnan peittoasteet θ .

c_2 ($\cdot 10^{-4}$ mol/dm ³)	θ
0,073	0,386
0,147	0,450
0,293	0,514
0,586	0,578
1,172	0,642
2,344	0,706
4,688	0,770
9,376	0,834
18,75	0,898
37,50	0,962
75,01	1,026

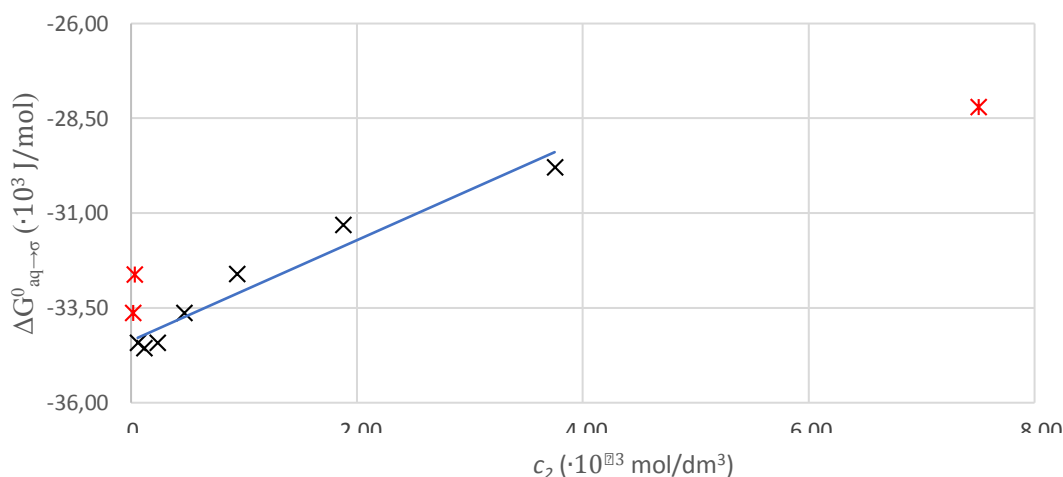
Kuten muillakin aineilla, pintajännitys alkaa laskea huomattavasti vasta kun peittoaste on korkea. Yli 1 oleva peittoaste johtuu siitä, että kuvan 6.13 sovite ei ole täydellinen, ja laskujen mukaan lähimpänä kriittistä misellikonsentraatiota olevan mittapisteen pintayliääräkonsentraatio olisi korkeampi kuin raja-arvo. Tämän voidaan katsoa johtuvan mitausten epätarkkuudesta.

Taulukkoon 6.13 on laskettu SDS liuosten pintapaineet ja adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset. Kuvassa 6.14 on piirretty adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset konsentraation funktiona. Koska konsentraatiolla $7,33 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ saadaan negatiivinen pintapaine, ei adsorption molaarista Gibbsin energian muutosta voida laskea tälle konsentraatiolle. Sovitteessa on otettu huomioon vain alun lineaarinen osuus. Kuvan selkeyden vuoksi on siitä myös jätetty pois kolme suurimman konsentraation mittapistettä, sillä ne eivät seuraa lineaarista sovitetta. Sovitteen ja y-akselin leikkauspisteeksi saadaan

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty} = (-35,366 \pm 0,227) \text{ kJ/mol}$$

Taulukko 6.13 SDS liuosten konsentraatiot c , pintapaineet π ja adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$.

c_2 (mol/dm ³)	π (mN/m)	$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ (kJ/mol)
$7,33 \cdot 10^{-6}$	-0,033	-
$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,834	-33,625
$2,93 \cdot 10^{-5}$	1,100	-32,609
$5,86 \cdot 10^{-5}$	4,600	-34,412
$1,17 \cdot 10^{-4}$	9,734	-34,550
$2,34 \cdot 10^{-4}$	18,434	-34,416
$4,69 \cdot 10^{-4}$	26,634	-33,621
$9,38 \cdot 10^{-4}$	35,034	-32,596
$1,88 \cdot 10^{-3}$	41,334	-31,306
$3,75 \cdot 10^{-3}$	44,500	-29,791
$7,50 \cdot 10^{-3}$	46,300	-28,193
$9,00 \cdot 10^{-3}$	45,234	-27,690
$1,50 \cdot 10^{-2}$	39,767	-26,125
$3,00 \cdot 10^{-2}$	38,300	-24,338



Kuva 6.14 SDS liuosten adsorption molaariset Gibbsin energian muutokset $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ konsentraation c_2 funktiona.

Taulukkoon 6.14 on koottu SDS liuosten mittaustuloksista lasketut arvot sekä kirjallisuusarvot kriittiselle misellikonsentraatiolle, pintaylimääräkonsentraation raja-arvolle, molekyylin pinta-alalle pinnalla ja adsorption molaariselle Gibbsin energian muutokselle äärettömässä laimennoksessa.

Taulukko 6.14 SDS mittausten tuloksista lasketut arvot ja kirjallisuusarvot kriittiselle misellikonsentraatiolle CMC, pintaylimääräkonsentraation raja-arvolle Γ_2^{sat} , molekyylin pinta-alalle pinnalla A_m ja adsorption molaariselle Gibbsin energian muutokselle äärettömässä laimennoksessa $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty}$.

	CMC ($\cdot 10^{-3}$ mol/dm ³)	Γ_2^{sat} ($\cdot 10^{-6}$ mol/m ²)	A_m (nm ²)	$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty}$ (kJ/mol)
mittaus	8,11	$3,10 \pm 0,09$	$0,54 \pm 0,02$	$-35,37 \pm 0,23$
kirjallisuus	8,2 [23]	3,08 [19]	0,54 [19]	-31,0 [20]

Mittauksista saadut tulokset ovat myös SDS liuoksilla melko lähellä kirjallisuusarvoja, varsinkin pintaylimääräkonsentraation raja-arvo ja molekyylin viemä pinta-ala. Vaikka muut tulokset eroavat hiukan kirjallisuusarvoista, ovat ne oikeaa kokoluokkaa ja järkeviä. Mittausten voidaan siis katsoa onnistuneen.

5.4. Virhelähteitä

Kaikissa mittauksissa oli havaittavissa samoja virhelähteitä. Eräs merkittävä virhelähde oli liuosten valmistus, sillä aineen vaahtosivat voimakkaasti suurilla konsentraatioilla, jolloin laimennosten tarkka valmistus oli hankalaa. On siis oletettavaa, että laskuissa käytetyt konsentraatiot eivät täysin vastaa todellisia konsentraatiota. Toinen huomattava virhelähde on mittauksissa käytetty rengas. Laskuissa on oletettu renkaan olevan täydellinen ympyrä. Todellisuudessa renkaan epätäydellisyys oli varsin huomattava. Jatkossa uuden renkaan hankkimista voisi harkita. Liuoksiin liukenee myös hiilidioksidia ilmasta, mikä laskee varsinkin puhtaan veden pintajännitystä.

On myös huomattava, että suurin osa kirjallisuusarvoista on esitetty lämpötilassa 25 °C. Kaikki tämän työn mittaukset tehtiin lämpötilassa 21 °C. Lämpötila vaikuttaa merkittävästi pinta-aktiivisen aineen adsorptioon ja kriittiseen misellikonsentraatioon. Tulosten ei siis tulisikaan täydellisesti vastata kirjallisuusarvoja. Ottaen huomioon virhelähteet ja lämpötilan vaikutuksen, ovat mittauksista saadut tulokset järkeviä. Mittausten voidaan siis katsoa onnistuneen kaikilla pinta-aktiivisilla aineilla.

CTAB ja DTAB olivat oletettavasti melko puhtaita, sillä purkit olivat avaamattomia ennen mittauksia. SDS kuitenkin oli hieman vanhempaa, eikä purkki ollut avaamaton. On siis mahdollista, että SDS ei ollut puhdasta, ja tästä syystä saadut tulokset eivät olleet täysin odotetun mukaisia. SDS myös kiteytyi huoneenlämmössä suurilla konsentraatioilla, kun sen annettiin seisoa pitkään. Mittausten aikana kiteytymistä ei ehtinyt tapahtua, mutta viikonlopun yli seisoessa liuoksessa kiteytymistä oli tapahtunut. Perusliuosta tulee siis säilyttää lämpimässä, ettei kiteytymistä tapahdu.

6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä selvitettiin, voiko Fysikaalisen kemian työt -opintojakson pintakemian opiskelijatyötä kehittää tukemaan paremmin työn ja opintojakson osaamistavoitteita. Tässä työssä keskityttiin uuden tutkittavan aineen etsimiseen korvaamaan nykyiset kaksi opiskelijatyössä tutkittavaa ainetta. Tässä työssä oli kolme tutkittavaa ainetta: SDS, CTAB ja DTAB. Näille suoritettiin pintajännitysmittaukset ja mittaustuloksista laskettiin tutkittavat suureet.

Taulukoissa 6.8, 6.12 ja 6.16 on esitetty kaikista mittauksista saadut tulokset sekä kirjallisuusarvot kyseisille suureille. Kaikilla tutkituilla aineilla saatiin tuloksia, jotka vastasivat melko hyvin kirjallisuudesta löytyviä arvoja, varsinkin virhelähteet huomioon ottaen. Kokonaisuutena mittaukset ovat siis onnistuneet hyvin.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että CTAB liuokset antoivat parhaiten teoriaa vastaavat tulokset, vaikka näilläkin liuoksilla tuloksissa oli eroja kirjallisuusarvoihin. Kriittisen misellikonsentraation määrittäminen on onnistunut todella hyvin, pintaylimääräkonsentraation ja peittoasteen käyttäytyminen on odotetun kaltaista ja pintaylimääräkonsentraation raja-arvo on saatu määritettyä onnistuneesti. Myös adsorption molaarisen Gibbsin energian muutoksen määrittäminen on onnistunut, vaikkakin tulokset eroavat melko paljon kirjallisuusarvosta molemmissa mittauksissa. CTAB on tulosten perusteella opiskelijatyöhön hyvin soveltuva tutkittava aine.

Myös SDS antoi hyvät tulokset, ja varsinkin kriittisen misellikonsentraation määrittämiseen piirretty kuvaaja käyttäytyi mielenkiintoisesti, mutta käyttäytymiselle löytyi todennäköinen selitys. SDS on siis myös hyvin opiskelijatyöhön soveltuva tutkittava aine, sillä opiskelijat pääsevät pohtimaan syitä ei odotetulle käyttäytymiselle. SDS pitää kuitenkin uudelleen kiteyttää sen puhdistamiseksi ennen kuin sitä käytetään opiskelijatyössä. Vaihtoehtoisesti opiskelijatöitä varten voi hankkia uutta SDS:ää. SDS:n kohdalla on myös huomattava, että perusliuos tulee säilyttää lämpimässä, sillä jo huoneen lämmössä SDS saattaa kiteytyä suurilla konsentraatioilla, kun sen annetaan seisoa pitkään.

Tulosten perusteella päätetään, että pintakemian opiskelijatyötä muutetaan siten, että tutkittaviksi aineiksi vaihdetaan CTAB ja SDS. Jokainen opiskelija tutkii kuitenkin vain toista ainetta omassa työssään ja tutkittava aine vaihtelee riippuen mittauspäivästä. CTAB:lla perusliuoksen konsentraatio on 0,004 M ja opiskelijat valmistavat liuosarjan joka sisältää 11 liuosta perusliuos mukaan lukien. SDS:llä perusliuoksen konsentraatio on 0,03 M ja valmistettavassa liuosarjassa on yhteensä 14 liuosta. Tarkemmat tiedot uusista liuosarjoista löytyvät uudesta työohjeesta (liite E).

LÄHTEET

- [1] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2012, 600 p.
- [2] Juan P Marcolongo, Martín Mirenda, Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micellization: An Undergraduate Laboratory Experiment, *Journal of Chemical Education*, Vol. 88, Iss. 5, 2011, pp. 629-633.
- [3] Ana Dominguez, Aurora Fernandez, Noemi Gonzalez, Emilia Iglesias, Luis Montenegro, Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques, *Journal of Chemical Education*, Vol. 74, Iss. 10, 1997, pp. 1227-1231.
- [4] M.R. Bresler, J.P. Hagen, Surfactant adsorption: a revised physical chemistry lab, *Journal of Chemical Education*, Vol. 85, Iss. 2, 2008, pp. 269-271.
- [5] G. Barnes, I. Gentle, *Interfacial science: an introduction*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2005, 247 p.
- [6] S. Bucak, D. Rende, *Colloid and Surface Chemistry: A Laboratory Guide for Exploration of the Nano World*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2013, 245 p.
- [7] W.D. Harkins, H.F. Jordan, A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 52, Iss. 5, 1930, pp. 1751-1772.
- [8] B.B. Freud, H.Z. Freud, A theory of the ring method for the determination of surface tension, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 52, Iss. 5, 1930, pp. 1772-1782.
- [9] J.J. Jasper, The Surface Tension of Pure Liquid Compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 1, Iss. 4, 1972, pp. 841-1010.
- [10] W.D. Harkins, *The physical chemistry of surface films*, Reinhold, New York, 1952, 414 p.
- [11] N.O. Mchedlov-Petrosyan, Adsorption of ionic surfactants on water/air interface: One more transformation of the Gibbs equation, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 50, Iss. 2, 2014, pp. 173-182.
- [12] D.J. Donaldson, D. Anderson, Adsorption of Atmospheric Gases at the Air - Water Interface. 2. C1 - C4 Alcohols, Acids, and Acetone, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 103, Iss. 7, 1999, pp. 871-876.
- [13] C. Kemball, E. K. Rideal, The Adsorption of Vapours on Mercury. I. Non-Polar Substances, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 187, Iss. 1008, 1946, pp. 53-73.

- [14] A.W. Adamson, Physical chemistry of surfaces, 5th ed. ed. Wiley, New York, 1990, 777 p.
- [15] S.J. Palmer, The effect of temperature on surface tension, *Physics Education*, Vol. 11, Iss. 2, 1976, pp. 119-120.
- [16] "Surface Tension of Common Liquids" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 98th Edition (Internet Version 2018), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- [17] H. Okuda, T. Imae, S. Ikeda, The adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on aqueous surfaces of sodium bromide solutions, *Colloids and Surfaces*, Vol. 27, Iss. 1, 1987, pp. 187-200.
- [18] "Propertie of Surfactants" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 98th Edition (Internet Version 2018), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- [19] H. Nakahara, O. Shibata, Y. Moroi, Examination of surface adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate, *The Journal of Physical Chemistry. B*, Vol. 115, Iss. 29, 2011, pp. 9077-9086.
- [20] K. Danov, P. Kralchevsky, The standard free energy of surfactant adsorption at air/water and oil/water interfaces: Theoretical vs. empirical approaches, *Colloid Journal*, Vol. 74, Iss. 2, 2012, pp. 172-185.
- [21] H.B. Klevens, Critical micelle concentrations as determined by refraction, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, Vol. 52, Iss. 1, 1948, pp. 130-148.
- [22] S. Shah, S. Chatterjee, A. Bhattarai, The Effect of Methanol on the Micellar Properties of Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB) in Aqueous Medium at Different Temperatures, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 19, Iss. 1, 2016, pp. 201-207.
- [23] P.H. Elworthy, K.J. Mysels, The surface tension of sodium dodecylsulfate solutions and the phase separation model of micelle formation, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 21, Iss. 3, 1966, pp. 331-347.

LIITE A: MITTAUSPÖYTÄKIRJA, CTAB 1. MITTAUS

Pintajännitysmittaukset

tekijä

Sami Vesamäki

pvm:

19.03.

tutkittava aine:

CTAB

perusliuoksen konsentraatio:

0,002

mol/l

aineen moolimassa:

364,45

g/mol

tarvittava massa:

0,1822

g

punnittu massa:

0,1823

g

perusliuoksen tilavuus:

0,25

l

tarkka konsentraatio:

0,002000823

mol/l

lämpötila:

21

°C

Mittaustulokset

c M	γ mN/m	γ mN/m	γ mN/m	γ (ka) mN/m	γ (ka) N/m	log c	ln c
H ₂ O	69,7	69,9	69,9	69,833	0,06983	-	-
3,908E-06	69,7	69,7	69,7	69,700	0,06970	-5,408	-12,453
7,816E-06	66,6	66,6	66,6	66,600	0,06660	-5,107	-11,759
1,563E-05	69	69,1	69,2	69,100	0,06910	-4,806	-11,066
3,126E-05	60,5	60,5	60,6	60,533	0,06053	-4,505	-10,373
6,253E-05	61,6	61,6	61,7	61,633	0,06163	-4,204	-9,680
1,251E-04	59,2	59,4	59,4	59,333	0,05933	-3,903	-8,987
2,501E-04	54,4	54,2	54,2	54,267	0,05427	-3,602	-8,294
5,002E-04	43,2	43,1	43,1	43,133	0,04313	-3,301	-7,600
6,503E-04	40,8	40,7	40,6	40,700	0,04070	-3,187	-7,338
7,503E-04	38,5	38,4	38,4	38,433	0,03843	-3,125	-7,195
1,000E-03	35,1	34,9	35	35,000	0,03500	-3,000	-6,907
1,100E-03	35,7	35,7	35,8	35,733	0,03573	-2,958	-6,812
1,301E-03	35,1	35,1	35,1	35,100	0,03510	-2,886	-6,645
1,501E-03	35,3	35,3	35,3	35,300	0,03530	-2,824	-6,502

LIITE B: MITTAUSPÖYTÄKIRJA, CTAB 2. MITTAUS

Pintajännitysmittaukset

tekijä

Sami Vesamäki

pvm:

26.3.

tutkittava aine:

CTAB

perusliuoksen konsentraatio:

0,004

mol/l

aineen moolimassa:

364,45

g/mol

tarvittava massa:

0,29156

g

punnittu massa:

0,2915

g

perusliuoksen tilavuus:

0,2

l

tarkka konsentraatio:

0,003999177

mol/l

lämpötila:

21

°C

Mittaustulokset

c M	γ mN/m	γ mN/m	γ mN/m	γ (ka) mN/m	γ (ka) N/m	log c	ln c
H ₂ O	69,8	69,9	69,9	69,867	0,06987	-	-
7,811E-06	69,3	69,5	69,5	69,433	0,06943	-5,107	-11,760
1,562E-05	69,3	69,3	69,3	69,300	0,06930	-4,806	-11,067
3,124E-05	67,3	67,2	67,1	67,200	0,06720	-4,505	-10,374
6,249E-05	66,7	66,8	66,9	66,800	0,06680	-4,204	-9,681
1,250E-04	61,7	61,9	61,9	61,833	0,06183	-3,903	-8,987
2,499E-04	53,4	53,6	53,5	53,500	0,05350	-3,602	-8,294
4,999E-04	42,9	43,1	43,1	43,033	0,04303	-3,301	-7,601
9,998E-04	35,5	35,6	35,6	35,567	0,03557	-3,000	-6,908
1,600E-03	35,5	35,6	35,5	35,533	0,03553	-2,796	-6,438
2,000E-03	35,6	35,6	35,6	35,600	0,03560	-2,699	-6,215
3,999E-03	35,4	35,5	35,6	35,500	0,03550	-2,398	-5,522

LIITE C: MITTAUSPÖYTÄKIRJA, DTAB

Pintajännitysmittaukset

tekijä Sami Vesamäki

pvm: 21.3.

tutkittava aine: DTAB

perusliuoksen konsentraatio:	0,1	mol/l
aineen moolimassa:	308,34	g/mol
tarvittava massa:	6,1668	g
punnittu massa:	6,1668	g
perusliuoksen tilavuus:	0,2	l
tarkka konsentraatio:	0,1	mol/l

lämpötila: 21 °C

Mittaustulokset

c M	γ mN/m	γ mN/m	γ mN/m	γ (ka) mN/m	γ (ka) N/m	log c	ln c
H ₂ O	69,9	70	69,9	69,933	0,06993	-	-
1,22E-05	69,7	69,7	69,8	69,733	0,06973	-4,913	-11,313
2,44E-05	69,7	69,8	69,6	69,700	0,06970	-4,612	-10,620
4,88E-05	69,6	69,6	69,6	69,600	0,06960	-4,311	-9,927
9,77E-05	68,1	68,2	68,2	68,167	0,06817	-4,010	-9,234
1,95E-04	67,9	67,9	68	67,933	0,06793	-3,709	-8,541
3,91E-04	67,4	67,5	67,5	67,467	0,06747	-3,408	-7,848
7,81E-04	66,1	66,3	66,3	66,233	0,06623	-3,107	-7,155
1,56E-03	58,9	59	58,9	58,933	0,05893	-2,806	-6,461
3,13E-03	57	57	56,9	56,967	0,05697	-2,505	-5,768
6,25E-03	47,1	47,1	47,1	47,100	0,04710	-2,204	-5,075
0,0125	41,1	41,1	41,2	41,133	0,04113	-1,903	-4,382
0,015	38,7	38,9	38,9	38,833	0,03883	-1,824	-4,200
0,025	38,7	38,8	38,8	38,767	0,03877	-1,602	-3,689
0,05	38,9	39	38,8	38,900	0,03890	-1,301	-2,996
0,1	38,2	38,3	38,3	38,267	0,03827	-1,000	-2,303

LIITE D: MITTAUSPÖYTÄKIRJA, SDS

Pintajännitysmittaukset

tekijä Sami Vesämäki

pvm: 19.3.

tutkittava aine: SDS

perusliuoksen konsentraatio:	0,03	mol/l
aineen moolimassa:	288,38	g/mol
tarvittava massa:	1,73028	g
punnittu massa:	1,7305	g
perusliuoksen tilavuus:	0,2	l
tarkka konsentraatio:	0,030003814	mol/l

lämpötila: 21 °C

Mittaustulokset

c M	γ mN/m	γ mN/m	γ mN/m	γ (ka) mN/m	γ (ka) N/m	log c	ln c
H ₂ O	69,7	69,8	69,8	69,767	0,0698	-	-
7,33E-06	69,8	69,8	69,8	69,800	0,0698	-5,135	-11,824
1,47E-05	68,8	69	69	68,933	0,0689	-4,834	-11,131
2,93E-05	68,6	68,6	68,8	68,667	0,0687	-4,533	-10,438
5,86E-05	65,2	65,2	65,1	65,167	0,0652	-4,232	-9,745
1,17E-04	59,9	60,1	60,1	60,033	0,0600	-3,931	-9,052
2,34E-04	51,4	51,2	51,4	51,333	0,0513	-3,630	-8,358
4,69E-04	43,1	43,1	43,2	43,133	0,0431	-3,329	-7,665
9,38E-04	34,8	34,6	34,8	34,733	0,0347	-3,028	-6,972
1,88E-03	28,4	28,5	28,4	28,433	0,0284	-2,727	-6,279
3,75E-03	25,4	25,2	25,2	25,267	0,0253	-2,426	-5,586
7,50E-03	23,4	23,5	23,5	23,467	0,0235	-2,125	-4,893
9,00E-03	24,5	24,5	24,6	24,533	0,0245	-2,046	-4,710
0,015002	30	30	30	30,000	0,0300	-1,824	-4,200
0,030004	31,5	31,5	31,4	31,467	0,0315	-1,523	-3,506

LIITE E: UUSI TYÖOHJE

Työ nro 10. Pintajännitys

1. Johdanto

Pintajännitysominaisuuksia käytetään hyväksi mm. pesu- ja puhdistusaineissa, malmien rikastamisessa sekä öljynjalostuksessa pienten epäpuhtauskonsentraatioiden muutosten havaitsemiseen. Epäorgaaniset suolat lisäävät pintajännitystä, kun taas orgaaniset aineet, joilla on sekä vesihakuinen että vesipakoinen pää (ns. **pinta-aktiiviset aineet**) alentavat sitä. Vaikutus pintajännitykseen on sitä suurempi, mitä pitempi hiiliketju on.

Tässä työssä mitataan eri väkevyisten pinta-aktiivisen aineen vesiliuosten pintajännitys rengasmenetelmään perustuvalla du Noüy'n tensiometrillä. Tuloksista lasketaan pinta-aktiivisen aineen **kriittinen misellikonsentraatio**, **pintaylimääräkonsentraatio**, Γ_2 , ja **adsorption molaarinen Gibbsin energian muutos**, $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$.

2. Työhön liittyvät käsitteet

- * pintajännitys
- * pinta-aktiivisten aineiden tyypit
- * kriittinen misellikonsentraatio
- * Gibbsin adsorptioisotermi
- * pintaylimääräkonsentraatio

3. Teoria

Koska pintakalvon alan muuttaminen on hyvin reversiibeli tapahtuma, on pintajännitystyö sellaisenaan jo Gibbsin energian muutos ΔG . Tähän perustuen voidaan johtaa **Gibbsin adsorptioisotermi**

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{nRT} \left(\frac{d\gamma}{dc_2} \right) = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c_2} \right). \quad (1)$$

Tässä c_2 on liuotetun aineen pitoisuus (mol dm^{-3}), R kaasuvakio, T absoluuttinen lämpötila ja n on pinta-aktiivisen aineen liuetessa syntyvien ionien määrä, $n=1$, jos aine on ioniton. [1] Liuotetun aineen pintaylimääräkonsentraatio Γ_2 voidaan siis laskea, kun tiedetään kuinka konsentraatio c_2 vaikuttaa liuoksen pintajännitykseen. Pinnan peittoaste suhtautuu pintaylimääräkonsentraatioon seuraavasti:

$$\theta = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2^{sat}} \quad (2)$$

missä Γ_2^{sat} on pintaylimääräkonsentraation raja-arvo. Liuotetun aineen adsorptio ilma/liuos-rajapinnalle noudattaa usein Langmuirin adsorptioisotermiä, joka saadaan nyt muotoon

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_2^{sat}} = \frac{Kc_2}{1 + Kc_2} \quad (3)$$

Liuoksessa olevan aineen i kemiallinen potentiaali, μ_i^{aq} , on muotoa

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^{0,aq} + RT \ln \left(\frac{a_i}{a^0} \right) \quad (4)$$

missä a_i on aineen aktiivisuus liuoksessa ja a^0 on aineen aktiivisuus standarditilassa. Liuoksen pinnalle adsorboituneen aineen kemiallinen potentiaali on puolestaan

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^{0,\sigma} + RT \ln \left(\frac{\gamma_i^\sigma \pi_i}{\pi^0} \right) \quad (5)$$

missä γ_i^σ on pinnalla olevan aineen aktiivisuuserroin, π_i on liuoksen pintapaine ja $\pi^0 = 0.06084 \text{ mN m}^{-1}$ [2] on pintapaine standarditilassa. [3] Liuoksen pintapaine saadaan yhtälöllä

$$\pi = \gamma^* - \gamma \quad (6)$$

missä γ^* on puhtaan liuottimen (veden) pintajännitys ja γ on liuoksen pintajännitys. Gibbsin energian muutos, kun yksi mooli ainetta adsorboituu liuoksesta sen pinnalle, adsorption molaarinen Gibbsin energia, on

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma} = \mu_i^\sigma - \mu_i^{aq} = (\mu_i^{0,\sigma} - \mu_i^{0,aq}) + RT \ln \left(\frac{\gamma_i^\sigma \pi_i / \pi^0}{a_i / a^0} \right) \quad (7)$$

Tasapainotilassa $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma} = 0$, jolloin

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0 = -RT \ln \left(\frac{\gamma_i^\sigma \pi_i / \pi^0}{a_i / a^0} \right) \quad (8)$$

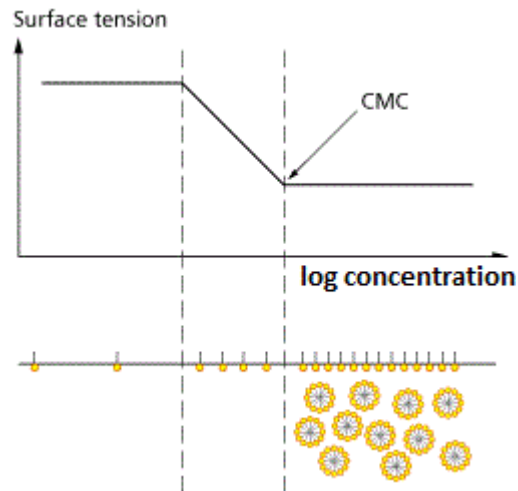
Laimeilla liuksilla voidaan olettaa, että $\gamma_i^\sigma = 1$ ja liuoksessa olevan aineen aktiivisuus voidaan korvata sen konsentraatiolla. Tällöin yhtälö yksinkertaistuu muotoon:

$$\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0 = -RT \ln \left(\frac{\pi_i / \pi^0}{c_i / c^0} \right) \quad (9)$$

Kun $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ piirretään liuenneen aineen konsentraation funktiona, saadaan suora. Ekstrapoloimalla nollakonsentraatioon saadaan adsorption standardinen Gibbsin energia äärettömässä laimennoksessa $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0,\infty}$.

Kun pinta-aktiivisen aineen hydrofobinen osa tulee merkittäväksi, se alkaa kullekin aineelle tyypillisen konsentraation jälkeen muodostaa misellejä. Tällöin pintajännitys pysyy vakiona, vaikka pinta-aktiivisen aineen konsentraatio kasvaa. Pintajännityksen vakioisuuden alkamiskonsentraatiota sanotaan **kriittiseksi misellikonsentraatioksi**, **CMC**. Kun piirretään tällaisen liuoksen pintajännitys $\log c_2$:n funktiona, saadaan kuvaaja, jossa on selkeästi kolme eri

vaihetta: 1) pienillä konsentraatiolla pinta-aktiivinen aine ei vaikuta liuoksen pintajännitykseen juuri ollenkaan, 2) pintajännitys laskee konsentraation kasvaessa, 3) pinta on täyttynyt pinta-aktiivisista molekyyleistä, misellejä alkaa muodostua ja pintajännitys pysyy vakiona. Kriittinen misellikonsentraatio saadaan vaiheiden 2 ja 3 taitekohdasta. [1]



Kuva 1. Saippuamolekyylin pintajännitys $\log c_2$:n funktiona (Moodle: Extrat, Critical Micelle concentration).

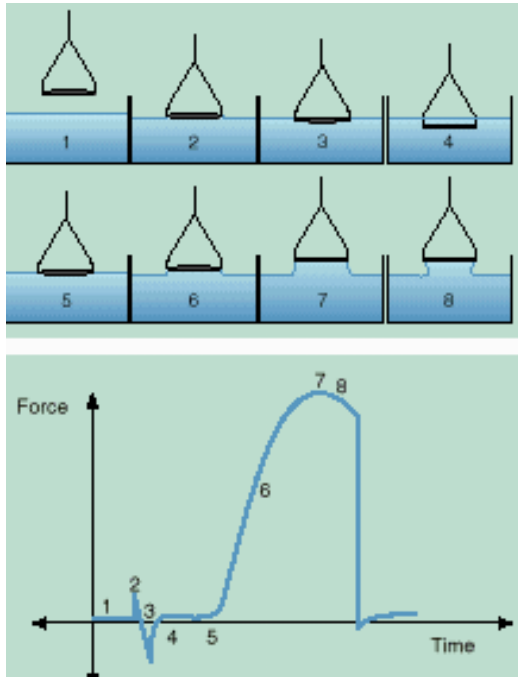
4. Työn suoritus

Du Noüy'n tensiometri on erikoisesti pintajännityksen mittaamiseen konstruoitu vaaka, jolla mitataan voima, joka tarvitaan nostamaan R-säteinen platinalangasta tehty rengas pois nestepinnalta. Rengasta nostettaessa muodostuu sen pinnalle nestekalvo sekä sen sisä- että ulkoreunalle. Tämä kerros aiheuttaa renkaan painon kanssa samansuuntaisen ylimääräisen voiman, jonka suuruus on $2 \times 2\pi R\gamma$. Renkaan irtoamishetkellä voimat ovat tasapainossa ja tällöin ehto

$$F(\text{tensiometri}) = mg + 4\pi R\gamma \quad (10)$$

on voimassa. Pintajännityksen laskeminen perustuu kuvassa 2 esitetystä prosessista mitattavaan maksimivoimaan (kohta 7).

Yhtälö 6 on kuitenkin voimassa vain äärettömän suurelle renkaalle, eikä ota huomioon renkaan mukana nousevan ylimääräisen nestemäärän painoa. Virhe korjataan Huhn ja Masonin korjauskertoimella. Käytettävä laitteisto tekee sen automaattisesti, joten mitatut arvot ovat todellisia pintajännitysarvoja



Kuva 2. Pintajännityksen mittaus du Noüy'n tensiometrillä (Moodle: Extrat, Surface in Interfacial Tension).

1. Laite nollataan renkaan ollessa pinnan yläpuolella.
2. Rengas koskettaa pintaa. Tästä aiheutuu pieni positiivinen voima.
3. Rengas viedään pinnan läpi. Pinnan rikkoutuessa havaitaan pieni negatiivinen voima.
4. Rengas viedään syvemmälle liuokseen, jolloin havaitaan pieni positiivinen voima.
5. ja 6. Kun rengasta nostetaan ylöspäin pinnan läpi voima alkaa kasvaa.
7. Saavutetaan maksimi voima.
8. Voima pienenee hieman, ennen kuin rengas irtaantuu nesteestä.

- Tarkista Moodlesta tutkittava pinta-aktiivinen aine.
- Jos tutkittava aine on **SDS**: valmista perusliuoksesta ultrapuhtaalla vedellä laimentamalla 100 ml mittapulloihin 12 liuosta joiden konsentraatio on aina puolet edellisestä. Valmista perusliuoksesta laimentamalla lisäksi yksi liuos 100 ml mittapulloon jonka konsentraatio on 0,009 M.
- Jos tutkittava aine on **CTAB**: valmista perusliuoksesta ultrapuhtaalla vedellä laimentamalla 100 ml mittapulloihin 9 liuosta, joiden konsentraatio on aina puolet edellisestä. Valmista perusliuoksesta laimentamalla lisäksi yksi liuos 100 ml mittapulloon, jonka konsentraation 0,0016 M.
- Ennen ensimmäistä mittausta puhdista tensiometrin rengas ohjeen mukaan.
- Mittaa ultrapuhtaan veden ja valmistamiesi liuosten pintajännitykset huoneen lämpötilassa. Aloita mittaaminen ultrapuhtaasta vedestä ja etene laimeimmasta liuoksesta väkevimpään. Aina liuosta vaihtaessa kuivaa tensiometrin rengas suodatinpaperilla ja huuhto mittausastia seuraavaksi mitattavalla liuoksella. Mittaa jokaisella liuoksella pintajännitys niin monesti, kunnes saat kolme tulosta jotka eroavat toisistaan korkeintaan $\pm 0,2$ mN/m.

5. Mittaustulosten käsittely

- Mitatut pintajännitykset ovat todellisia, kun tensiometri on kalibroitu käyttöohjeen mukaan.

Puhdas vesi:

- Puhtaan aineen pintajännitys riippuu paitsi lämpötilasta myös aineen puhtaudesta. Vaikka käytetty vesi on puhdistettu huolellisesti, heti kun se joutuu kosketuksiin ilman kanssa siihen alkaa liueta epäpuhtauksia mm. hiilidioksidia. Vertaile mittaamiasi puhtaan veden pintajännitysarvoja kirjallisuusarvoon ja tarkastele näiden epäpuhtauksien vaikutusta pintajännitykseen. Kirjallisuusarvoja löytyy esim. CRC Handbook of Chemistry taulukkokirjoista. Kirjallisuudesta ei todennäköisesti löydy arvoja käytetylle mittaustilalle, joten piirretään löytyvien arvojen avulla pintajännityksen riippuvuus lämpötilasta ja arvioidaan kirjallisuusarvo saadusta kuvaajasta.

Pinta-aktiiviset liuokset:

- Piirrä pintajännitys suureitten c_2 ja $\log c_2$ funktiona.
- Tunnista kuvaajasta $\gamma = f(\log c_2)$ pintajännityksen alenemisen eri vaiheet, kuten kuvassa 1. Tee lineaarinen sovitus vaiheisiin 2 ja 3 (SDS liuoksilla selkeitä vaiheita voi olla enemmänkin kuin 3, tee näihin järkevät sovitteet. Jos viimeisen vaiheen mittapisteet ovat lähellä toisiaan, kuten pitäisi, voit ottaa näistä mittapisteistä pintajännityksen keskiarvon ja käyttää tätä arvoa viimeisen vaiheen sovitteena. Huomaa myös, että SDS:n viimeinen vaihe ei välttämättä ole lineaarinen, miksi? Etsi kuitenkin järkevä sovitte myös tähän vaiheeseen). Määritä Kriittinen misellikonsentraatio kahden viimeisen vaiheen leikkauspisteestä.
- Sovita kuvaajaan $\gamma = f(\ln c_2)$ toisen asteen polynomi ($y = ax^2 + bx + c$). Tee sovite alueelle jolla pintajännityksen muutos on suurin. Mieti mikä mittapiste on ensimmäinen ja mikä viimeinen, joka kannattaa ottaa mukaan sovitteeseen. Derivoi saatu yhtälö ja laske pintaylimääräkonsentraatiot liuoksille joiden konsentraatio on kriittisen misellikonsentraation alapuolella. Miksei kriittistä misellikonsentraatiota suuremmille konsentraatioille tarvitse laske pintaylimääräkonsentraatiota?
- Muodosta Langmuirin adsorptioisotermin yhtälöstä sen lineaarinen muoto ja piirrä kuvaaja. Sovita kuvaajaan suoran yhtälö ja ratkaise pintaylimääräkonsentraation raja-arvo Γ_2^{sat} virherajoineen. Laske sen avulla yhden molekyylin ottama pinta-ala yksiköissä nm^2 molekyyli⁻¹.
- Laske pinnan peittoaste ja piirrä se konsentraation funktiona.
- Laske liuosten pintapaineet ja $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ -arvot. Piirrä $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^0$ konsentraation funktiona ja määritä kuvaajasta $\Delta G_{aq \rightarrow \sigma}^{0, \infty}$ virherajoineen.
- Vertaa saamiasi tuloksia kirjallisuusarvoihin (esim. [4-7]) ja pohdi virhelähteitä tuloksissasi.

6. Kirjallisuus

Engel, T. ja Reid, P. Physical Chemistry, 1. ed., San Francisco 2006, Benjamin Cummings, Chapter 8.7

Laidler, K. J. ja Meiser, J. H. Physical Chemistry, 3. ed., Boston 1999, Houghton Mifflin Company, pp. 844-884.

Kalliorinne, K., Kankaanperä, A., Kivinen, A. ja Liukkonen, S. Fysikaalinen kemia 3, Rauma 1990, Kirjayhtymä, ss. 7-21.

Donaldson, D. J. Anderson, D. Adsorption of Atmospheric Gases at the Air-Water Interface. 2. C₁–C₄ Alcohols, Acids, and Acetone. Journal of Physical Chemistry A 103(1999) pp. 871-876.

M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, Surfactants and Interfacial Phenomena, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2012, 600 p.

Lähteet

[1] S. Bucak, D. Rende, Colloid and Surface Chemistry: A Laboratory Guide for Exploration of the Nano World, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2013, 245 p.

[2] C. Kemball, E. K. Rideal, The Adsorption of Vapours on Mercury. I. Non-Polar Substances, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, Vol. 187, Iss. 1008, 1946, pp. 53-73.

[3] D.J. Donaldson, D. Anderson, Adsorption of Atmospheric Gases at the Air - Water Interface. 2. C₁ - C₄ Alcohols, Acids, and Acetone, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 103, Iss. 7, 1999, pp. 871-876.

[4] "Properties of Surfactants" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition (Internet Version 2018), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

[5] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, Surfactants and Interfacial Phenomena, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2012, 600 p.

[6] H. Nakahara, O. Shibata, Y. Moroi, Examination of surface adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate, The Journal of Physical Chemistry. B, Vol. 115, Iss. 29, 2011, pp. 9077-9086.

[7] K. Danov, P. Kralchevsky, The standard free energy of surfactant adsorption at air/water and oil/water interfaces: Theoretical vs. empirical approaches, Colloid Journal, Vol. 74, Iss. 2, 2012, pp. 172-185.

**TYÖ 10 PINTAJÄNNITYS
MUISTIINPANOT**

Työpari: _____

Pvm: _____

Ohjaaja: _____

Lämpötila: _____

Tutkittava aine: _____

CTAB:

c (M)	γ (mN/m)	γ (mN/m)	γ (mN/m)
H₂O			
$\sim 7,81 \cdot 10^{-6}$			
$\sim 1,56 \cdot 10^{-5}$			
$\sim 3,13 \cdot 10^{-5}$			
$6,25 \cdot 10^{-5}$			
$1,25 \cdot 10^{-4}$			
$2,50 \cdot 10^{-4}$			
$5,00 \cdot 10^{-4}$			
$1,00 \cdot 10^{-3}$			
$1,60 \cdot 10^{-3}$			
$2,00 \cdot 10^{-3}$			
$4,00 \cdot 10^{-3}$			

SDS:

c (m-%)	γ (mN/m)	γ (mN/m)	γ (mN/m)
H₂O			
$\sim 7,32 \cdot 10^{-6}$			
$\sim 1,46 \cdot 10^{-5}$			
$\sim 2,93 \cdot 10^{-5}$			
$\sim 5,86 \cdot 10^{-5}$			
$\sim 1,17 \cdot 10^{-4}$			
$\sim 2,34 \cdot 10^{-4}$			
$\sim 4,69 \cdot 10^{-4}$			
$\sim 9,38 \cdot 10^{-4}$			
$\sim 1,88 \cdot 10^{-3}$			
$3,75 \cdot 10^{-3}$			
$7,50 \cdot 10^{-3}$			
$9,00 \cdot 10^{-3}$			
0,015			
0,03			